

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**А. В. Іващук, Т. Ю. Обухова, В.О. Ульянова**

# **ЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для студентів,  
які навчаються за спеціальністю 153 «Мікро та наносистемна техніка»,  
спеціалізації «Мікро та нанoeлектронні прилади і пристрої» та «Мікроелектронні  
інформаційні системи»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2018

Рецензент: Жовнір М.Ф., канд. техн. наук, доц.  
Відповідальний редактор: Борисов О.В. канд. техн. наук, проф

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 9 від 24.05.2018 р.)  
за поданням Вченої ради факультету електроніки (протокол № 04/2018 від 23.04.2018 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

*Іващук Анатолій Васильович , канд. техн. наук, доц.  
Обухова Тетяна Юріївна, канд. техн. наук, ст. викл.  
Ульянова Вероніка Олександрівна, канд. техн. наук, ас.*

## ЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Електронні сенсори: Лабораторний практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 153 «Мікро та наносистемна техніка», спеціалізації «Мікро та нанoeлектронні прилади і пристрої» та «Мікроелектронні інформаційні системи»/ А.В. Іващук, Т.Ю. Обухова, В.О. Ульянова ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 2,40 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – с.

88

Відповідно до навчальної програми дисципліни «Електронні сенсори» передбачено виконання 5 лабораторних робіт: «Виготовлення та дослідження тонкоплівкових сенсорів температури», «Виготовлення та дослідження ємнісних сенсорів вологості», «Виготовлення та дослідження властивостей кремнієвих ФЕП», «Дослідження оптоволоконних сенсорів температури» та «Мікроелектронний амперметричний біосенсор». Студенти практично досліджують технологію виготовлення та властивості різних типів сенсорів, принцип дії яких ґрунтується на зміні електрофізичних, електричних та оптичних параметрів матеріалів.

©А.В. Іващук, Т.Ю. Обухова, В.О. Ульянова, 2018  
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

## Зміст

|   |    |
|---|----|
| Зміст .....   | 3  |
| Вступ .....   | 4  |
| Лабораторна робота №1 «Виготовлення та дослідження тонкоплівкових сенсорів температури» ..... | 5  |
| 1. Теоретичні відомості .....   | 5  |
| 2. Порядок виконання лабораторної роботи .....  | 19 |
| Контрольні питання .....  | 22 |
| Лабораторна робота №2 «Виготовлення та дослідження ємнісних сенсорів вологості» .....         | 23 |
| 1. Теоретичні відомості .....   | 23 |
| 2. Порядок виконання лабораторної роботи .....  | 32 |
| Контрольні питання .....  | 34 |
| Лабораторна робота №3 «Виготовлення та дослідження властивостей кремнієвих ФЕП» .....         | 35 |
| 1. Теоретичні відомості .....   | 35 |
| 2. Порядок виконання лабораторної роботи .....  | 57 |
| Контрольні питання .....  | 60 |
| Лабораторна робота №4 «Дослідження оптоволоконних сенсорів температури» .....                 | 61 |
| 1. Теоретичні відомості .....   | 61 |
| 2. Порядок виконання лабораторної роботи .....  | 68 |
| Контрольні питання .....  | 70 |
| Лабораторна робота № 5 «Мікроелектронний амперометричний біосенсор» .....                     | 71 |
| 1. Теоретичні відомості .....   | 71 |
| 2. Порядок виконання лабораторної роботи .....  | 88 |
| Контрольні питання .....  | 90 |

## **Вступ**

Предмет навчальної дисципліни «Електронні сенсори» – різноманітні фізичні явища (ефекти) у твердому тілі, аналіз фізичних і матеріалознавчих проблем функціонування та створення первинних перетворювачів інформації, а також сучасні підходи до збору, обробки і представлення інформації у формі, необхідній як для сприйняття і оцінки людиною, так і у вигляді сигналів для систем керування та контролю різноманітних об'єктів.

Основне завдання лабораторних занять – набуття досвіду експериментальних досліджень та аналізу властивостей різноманітних чутливих структур, розвиток умінь застосовувати теоретичні знання для практичного використання фізичних ефектів з метою побудови електронних сенсорів.

В ході лабораторних робіт студенти вивчають технологічні аспекти створення сенсорних структур, зокрема тонкоплівкову технологію створення резистивних та ємнісних сенсорів та дифузійну технологію виготовлення фотоелектричних перетворювачів.

## Лабораторна робота №1

### Виготовлення та дослідження тонкоплівкових сенсорів температури

**Мета роботи:** виготовлення та дослідження тонкоплівкового сенсора температури.

## 1. Теоретичні відомості

Одним з найважливіших різновидів сенсорів є сенсори температури, оскільки багато процесів, зокрема і в повсякденному житті, регулюються температурою. Окрім того, шляхом вимірювання температури можливо опосередковано вимірювати інші параметри.

При використанні такого роду сенсорів, температура вимірюється, як правило, на підставі залежності його електричного опору від температури. В залежності від того зростає чи підвищується електричний опір сенсора при зростанні температури, виділяють сенсори з додатнім або від'ємним ТКО.

### 1.1. Терморезистори

#### 1.1.1. Напівпровідникові та металеві терморезистори

##### 1.1.1.1. Природа зміни опору в металах та напівпровідниках

Провідність як металів так і напівпровідників визначається формулою:

$$\sigma = \bar{e} n \mu \quad (1)$$

де  $\bar{e}$  – заряд електрона ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл),  $n$  – концентрація носіїв заряду і  $\mu$  – мобільність носіїв заряду.

Для металів  $n = \text{const}$ , і відсутнє іонне розсіювання, а тому залежність провідності від температури визначається тільки зменшенням мобільності внаслідок фононного розсіювання на коливаннях кристалічної ґратки. З ростом температури опір металів монотонно зростає:

$$\rho(T) = (\sigma(T))^{-1} = (\bar{e} n \mu(T))^{-1} \quad (2)$$

Питомий опір напівпровідника:

$$\rho(T, N_{\text{аіі}}) = (\sigma(T, N_{\text{аіі}}))^{-1} = (\bar{e} n(T, N_{\text{аіі}}) \mu(T, N_{\text{аіі}}))^{-1} \quad (3)$$

Мобільність носіїв заряду – визначальна характеристика їх динамічних властивостей:

$$\mu = \frac{\bar{e} \tau}{m^*}, \quad (4)$$

де  $m^*$  представляє енергетичну зонну структуру напівпровідника,  $\tau$  – процеси розсіювання енергії та імпульсу.

Для основних механізмів розсіювання – фононного та іонного – залежність  $\tau(T)$  має протилежний характер, а саме:

$\tau \sim T^\gamma$ , де  $\gamma = -\frac{3}{2}$  для фононного розсіяння,  $\gamma = +\frac{3}{2}$  для іонного розсіяння.

Вказані чисельні значення  $\gamma$  підтверджені експериментально (у межах похибки визначення) для електронних напівпровідників і тих діркових напівпровідників, у яких незначна різниця ефективних мас важких і легких дірок.

При одночасній дії фононного і іонного механізмів розсіяння, зважаючи на протилежний характер температурної залежності, слід очікувати максимального значення мобільності при певній температурі  $T_{\max}$ .

На рис. 1. наведені експериментальні залежності  $\mu_n(T)$  для кремнію із різним вмістом фосфору. При концентрації донорів  $N_d \leq 10^{24} \text{ м}^{-3}$  (рис.1. криві 1,2), що відповідає невинродженому електронному газу, мобільність має максимальне значення за температури  $\approx 200 \text{ К}$ .

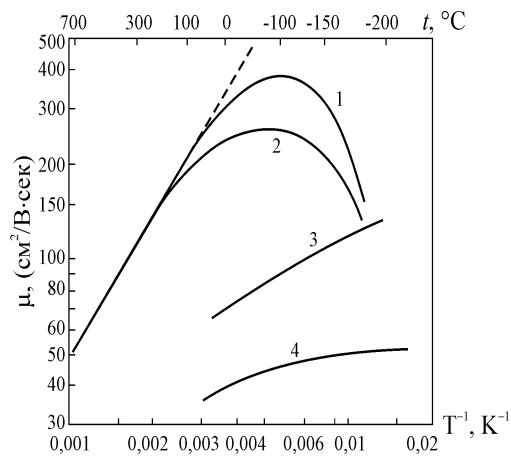


Рис. 1. Експериментальні залежності  $\mu_n(T)$  у кремнії з різним дозованим вмістом домішок фосфору: 1-  $4,7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ ; 2 –  $2,7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ; 3 -  $4,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ; 4 –  $4,7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ .  
Пунктир - апроксимація залежності  $\mu_n(T) = 1,5 \cdot 10^6 \cdot T^{-3/2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$ .

Балістичний ефект іонного розсіяння – чим більша швидкість, енергія носіїв заряду, тим більший час релаксації і, відповідно, мобільність – має місце лише для невинродженого напівпровідника. При високих рівнях легування  $N_d > 10^{24} \text{ м}^{-3}$  потенціальні поля іонів перекриваються, утворюється домішкова зона, об'єднана із зоною провідності, електронний газ стає винродженим. У межах домішкової зони енергетичні залежності часу іонної релаксації втрачають свою актуальність, але  $N_d$  продовжує впливати на середнє значення мобільності, а температурну залежність мобільності зумовлює фононне розсіяння.

За температур  $> 250 \text{ К}$  фононне розсіяння стає домінуючим для температурної залежності мобільності.

При цьому залежність  $n$  від температури має наступний вигляд:

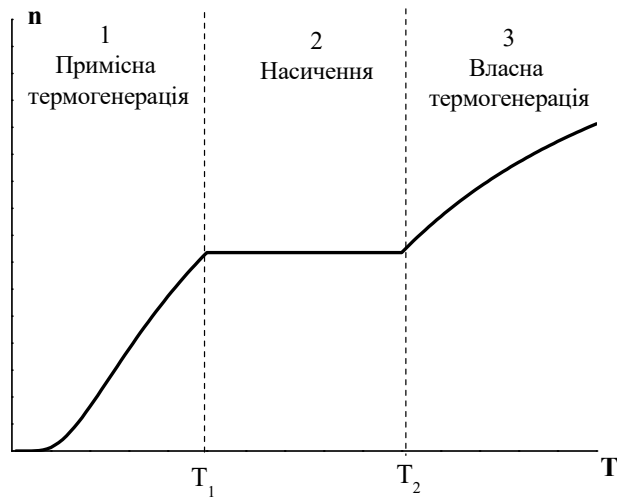


Рис 2. Залежність концентрації носіїв заряду від температури.  
1 – область примісної термогенерації, 2 – область насичення, 3 – область власної термогенерації

Експериментальна залежність  $\rho$  ( $T$ ,  $N_{\text{дом}}$ ) подана на рис. 6 у координатах  $\ln \rho = f(\frac{1}{T})$ .

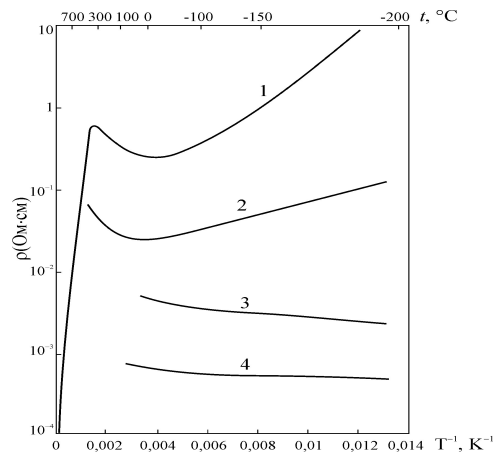


Рис. 3. Температурні залежності питомого опору для кремнію з різним дозованим вмістом домішки фосфору: 1-  $4,7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ ; 2 –  $2,7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ; 3 -  $4,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ; 4 –  $4,7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ .

Питомий опір невиродженого напівпровідника ( $N_d < 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ) зменшується при збільшенні температури, але не монотонно (рис.3, криві 1,2). У діапазоні температур області насичення концентрації носіїв заряду ( $n = N_d$ ) залежність  $\rho$  ( $T$ ) визначається залежністю  $\mu(T)$  і проходить через мінімум за температур 100...200 К. За кімнатних температур (близько 300 К) у більшості напівпровідників питомий опір зростає при збільшенні температури внаслідок посилення фононного розсіяння.

Питомий опір виродженого напівпровідника ( $N_d > 10^{24} \text{ м}^{-3}$ ) монотонно зростає в усьому діапазоні температур починаючи від  $T \geq 0$ .

#### 1.1.1.2. Металеві сенсори температури.

Для точного вимірювання температури в діапазоні від  $-200$  до  $+850^{\circ}\text{C}$  найчастіше застосовуються сенсори температур з нікелю чи платини. Електричний опір металічних провідників змінюється відповідно до рівняння:

$$R_1 = R_0[1 + \alpha(T_1 - T_0)] \quad (5)$$

де  $R_0$  — опір за  $0^{\circ}\text{C}$  (тобто. при  $273\text{ K}$ ),  $R_1$  — опір за температури  $T_1$ ,  $\alpha$  — температурний коефіцієнт рівний для платини  $3,9 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$  а для нікелю  $5,39 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ .

Опір за  $0^{\circ}\text{C}$  в більшості випадків вибирається рівним  $100\text{ Ом}$ . Такі вимірювальні резистори позначають Pt-100 або Ni-100. Також використовують стандартні опори  $500\text{ Ом}$  та  $1\text{ кОм}$ .

#### 1.1.1.3. Кремнієві (напівпровідникові) сенсори температури.

Вимірювання температури за допомогою кремнієвих сенсорів привертає особливу увагу в разі масового застосування, оскільки вони суттєво дешевші за інші сенсори і мають великий температурний коефіцієнт.

Недоліками кремнієвих сенсорів є менший діапазон вимірювальних температур і більша нелінійність. Однак для певних застосувань ці недоліки мають другорядне значення.

Характеристика кремнієвого сенсора температури досить точно відповідає наступному квадратному рівнянню:

$$R_T = R_{25}[1 + \alpha\Delta T + \beta(\Delta T)^2] \quad (6)$$

де  $R_T$  — опір за температури  $T(^{\circ}\text{C})$ ,  $R_{25}$  — опір за еталонної температури  $R_h = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T$  — різниця температур ( $\Delta T = T - T_h$ ),  $\alpha$  та  $\beta$  — температурні коефіцієнти з типовими значеннями  $0,78 \cdot 10^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  та  $1,84 \cdot 10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  відповідно. Для більш точних вимірювань за допомогою кремнієвого сенсора температури його квадратична характеристика має бути приведена до лінійної. Найпростіше це досягається включенням не залежного від температури  $R_L$  паралельно кремнієвому сенсору, якщо схема живиться постійним струмом. При живленні постійною напругою,  $R_L$  включається послідовно з сенсором  $R$  (рис. 4).



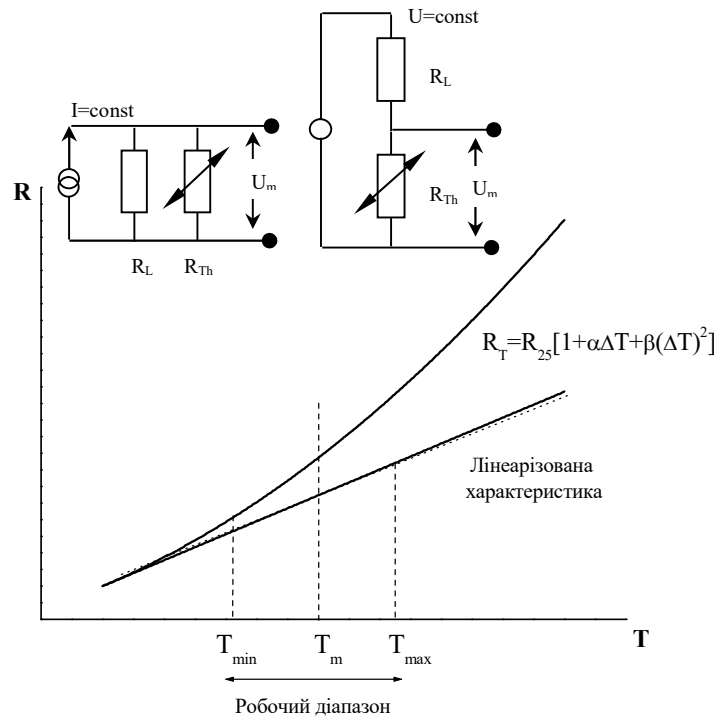


Рис. 4 Схема, що лінеаризує характеристику кремнієвого сенсора в діапазоні вимірювання ( $T_{min} < T < T_{max}$ )

Вимірювана напруга  $U_M$  розраховується наступним чином:

$$U_m = I \cdot R_L \cdot \frac{R_{Th}}{R_L + R_{Th}} \text{ для } I = \text{const} \quad (7)$$

$$U_m = U \cdot \frac{R_{Th}}{R_L + R_{Th}} \text{ для } U = \text{const} \quad (8)$$

В результаті перетворення рівнянь отримується рівняння для опору  $R_L$ :

$$R_L = R_{25} \left[ \left( \frac{\alpha^2}{\beta} - 1 \right) + 3\Delta T_m (\alpha + \beta \Delta T_m) \right] \quad (9)$$

де  $\Delta T_m = T_m - T_S$  та  $T_S = 25^\circ \text{C}$ .

Опір  $R_L$  залежить від вибору середньої температури  $T_m$ . Величина опору  $R_L$  однакова як при постійному струмі так і при постійній напрузі.

### 1.1.2. Керамічні та полікристалічні терморезистори

#### 1.1.2.1. Терморезистори з від'ємним ТКО

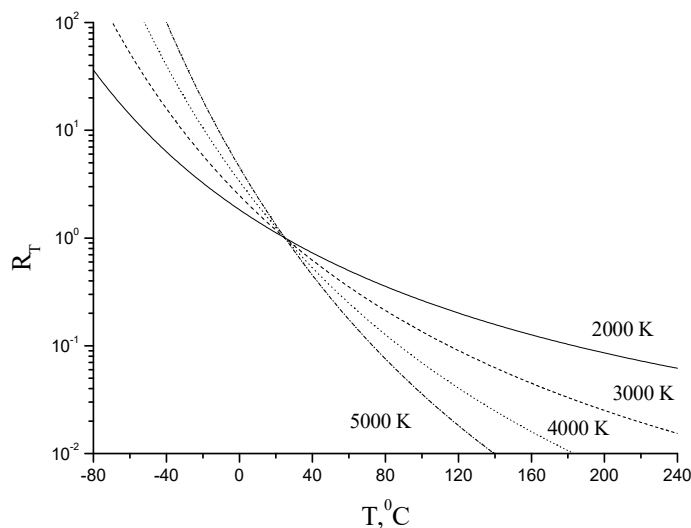
Терморезисторами з від'ємним ТКО називають полікристалічні напівпровідникові резистори, опір яких падає з ростом температури. У таких терморезисторів ТКО складає близько 3-6 %/К, що приблизно в 10 разів більше ніж у платинових чи нікелевих сенсорів. Терморезистори складаються з полікристалічної суміші різних спечених оксидів, наприклад  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (шпинель),  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{CoO}$  с  $\text{Li}_2\text{O}$ . Процес спікання відбувається при  $1000\ldots 1400^\circ\text{C}$ . Після цього шляхом впікання срібної пасти утворюються контакти. Для забезпечення високої стабільності опору, перш за все при довготривалих вимірюваннях, терморезистори після спікання піддають штучному старінню і за допомогою спеціальних режимів обробки досягають стабільності опору. Температурна характеристика терморезистора описується наступним рівнянням:

$$R_T = R_N \cdot e^{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_N}\right)} \quad (10)$$

де  $R_T$  та  $R_N$  — опір за температур  $T$  та  $T_N$  відповідно (в Кельвінах),  $B$  — константа матеріалу терморезистора, з розмірністю К. Тоді ТКО терморезистора виявляється рівним:

$$\alpha_R = -\frac{B}{T^2} \quad (11)$$

Температурна характеристика терморезистора при різних значеннях  $B$  показана на рис. 5.



. Рис.5 Робочі характеристики терморезисторів з від'ємним ТКО, що відрізняються значенням  $B$ .

### 1.1.2.2. Терморезистори з додатнім ТКО

Терморезистором з додатнім ТКО називають залежні від температури резистори з легованої титанатної кераміки. Ці резистори в певних областях температур мають дуже високий додатній ТКО ( $\alpha_R$ ), обумовлений взаємодією напівпровідникових і сегнетоелектричних властивостей титанатної кераміки. При виготовленні сенсорів цього типу з суміші карбонату барію з оксидами стронцію і титану шляхом пресування отримують диски або стрижні. Змінюючи склад суміші можна варіювати електричні властивості резистора.

Матеріал спікають шляхом відпалювання заготовки за температури в діапазоні 1000...1400°C з наступним створенням контактів.

На характеристиці опір-температура (рис. 6) чітко видно різке зростання опору за температур вище 110°C.

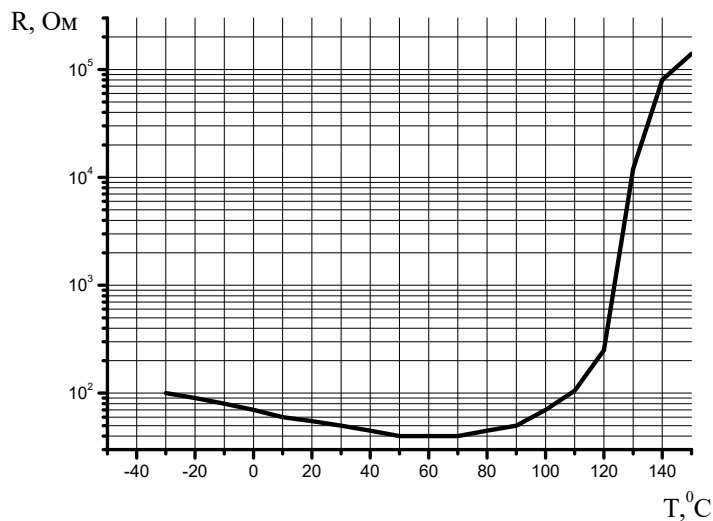


Рис.6 Робоча характеристика терморезистора з додатнім ТКО

## 1.2. Вимірювальні схеми

Для вимірювання температури датчик необхідно підключити до вимірювальної схеми, на виході якої формується напруга пропорційна температурі. Найпростішим різновидом такої схеми є вимірювальний міст або міст Уїтстона (рис. 7)

Якщо опір порівняння  $R_v$  встановити таким чином, що вимірювальний прилад  $G$  буде показувати відсутність струму, то виявиться справедливою рівність  $R_v = R_n$ , оскільки верхні паралельні опори рівні між собою. Перевага такого способу вимірювання полягає в незалежності результатів від напруги живлення.

Для технічних вимірів, коли необхідно мати безпосередні виміри температури, опір  $R_v$  можна вважати постійним, а покази вимірювального приладу прокалібрувати.

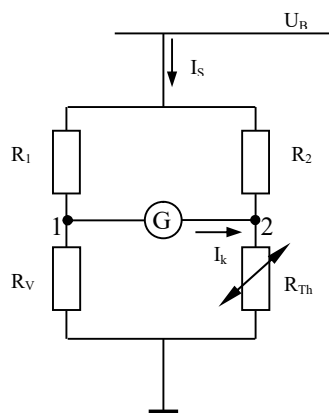


Рис. 7. Проста вимірювальна схема (міст Уїтстона) для терморезисторів.

В разі вимірювання напруги вона буде рівною:

$$U_M = \left[ \frac{R_1}{R_1 + R_2} - \frac{R_v}{R_v + R_{Th}} \right] \quad (12)$$

При цьому використовують високоомний вольтметр оскільки між точками 1 та 2 не має протікати струм.

Якщо використовувати низькоомний амперметр, то між точками 1 та 2 виникає струм короткого замикання:

$$I_K = I_S \left[ \frac{R_1 R_{Th}}{R_1 + R_v} - \frac{R_2 R_v}{R_2 + R_{Th}} \right] \quad (13)$$

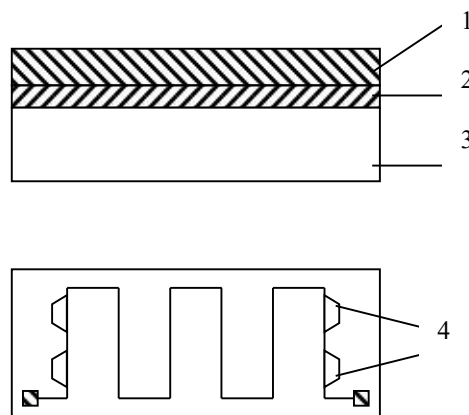
де  $I_S$  — струм живлення.

Вимірювальний струм  $I_K$  повинен бути дуже малим, щоб не викликати нагрівання резистора  $R_{Th}$ , яке може призвести до похибок у вимірюванні.

В якості  $R_{Th}$  можна застосовувати будь-які промислові вимірювальні резистори типу Pt-100. Найдешевші сенсори типу Pt-100 виготовляються в тонкоплівковому

виконанні. Вони складаються з тонкої (0.6 мм) керамічної основи, на якій методом катодного ВЧ напилення формують шар платини товщиною близько 2 мкм. В напиленому шарі лазером випалюють орнамент меандру і проводять тонке доведення. Потім методом термокомпресійної зварки виготовляють контактні виводи. Для захисту активного платиного шару його ще раз вкривають керамічним ізолюючим шаром товщиною 10 мкм.

### 1.3. Конструкція планарного сенсора температури



*Рис.8. Структура сенсора температури: 1 – підкладка  $Al_2O_3$  (сітал); 2 – адгезійний шар  $Ti$ ; 3 – тонка плівка  $Ni$ , напилена вакуумним методом; 4 – бокові елементи для прецизійної підгонки номіналу.*

## 1. 4. Процес фотолітографії

При літографічних процесах на поверхні підкладки формують шар резистивного стійкого до наступних технологічних агресивних взаємодій матеріалу, який під впливом опромінення визначеної довжини хвилі незворотно змінює свої властивості, втративши стійкість до спеціальних сумішей – проявників. Цей резистивний шар локально опромінюють за допомогою шаблону. В залежності від довжини хвилі застосованого опромінення розрізняють оптичну, рентгенівську та електронну літографію.

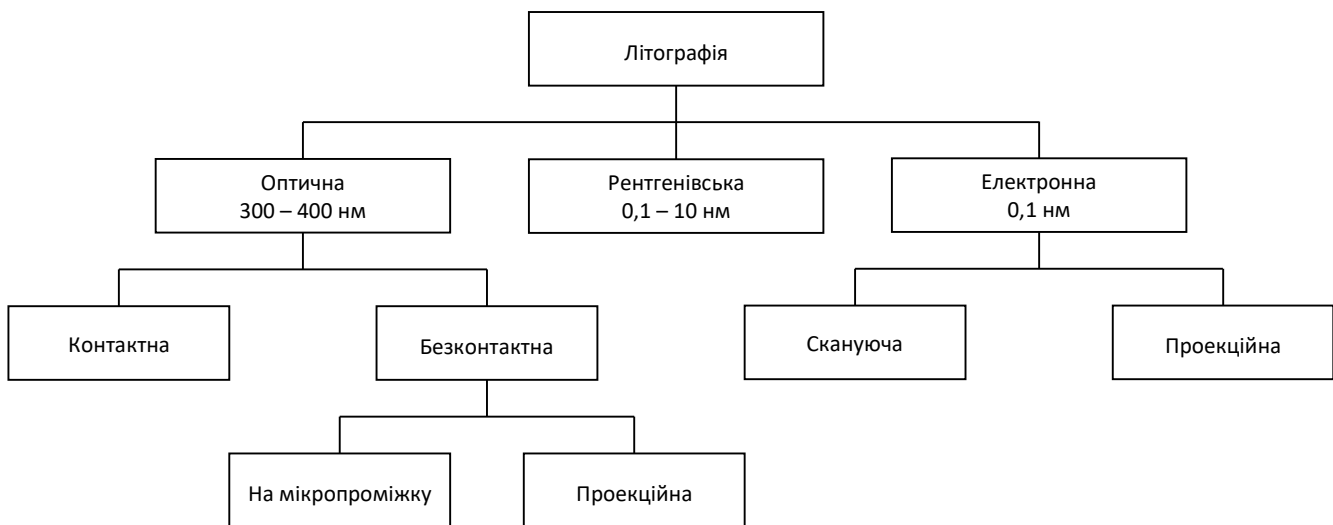


Рис. 9. Класифікація методів літографії

Оптична літографія (фотолітографія) відповідно до способу виконання (експонування) може бути контактною або безконтактною (фотолітографія на мікропроміжку та проекційна фотолітографія, відповідно).

У виробництві сучасних мікросхем фотолітографія – універсальний технологічний процес, що дозволяє з великою точністю та повторюваністю виконувати складні рисунки з розмірами елементів до одиниць мікрона на різноманітних матеріалах.

Зазвичай, за допомогою фотолітографії виготовляють фотошаблони – інструменти для реалізації власне процесу фотолітографії.

Основою процесу фотолітографії є фотохімічні реакції, котрі протікають у світлочутливих матеріалах (фоторезистах) під дією опромінення, до якого матеріал фоторезистивного шару є чутливим та котре викликає необхідні зміни властивостей матеріалу.

Фотохімічні реакції підлягають наступним основним законам:

- закон Грогуса-Дреппера визначає, що будь-яка фотохімічна зміна може призвести тільки поглинання опромінення;
- закон Ейнштейна-Штарка визначає, що поглинений квант світла здатен активізувати тільки одну молекулу.

Можливість протікання фотохімічної реакції залежить від енергії збудження молекул. У полімерах енергія зв'язку молекул знаходиться в межах 40 - 100 ккал/моль, що відповідає ультрафіолетовій області спектру. Кожний поглинений квант в залежності від його енергії переходить в електронно-збуджений стан або розриває на вільні радикали тільки одну вільну молекулу в фоторезистивному шарі.

Локальні області зруйнованого фоторезисту, котрі формуються при опроміненні, на відміну від неопромінених областей стають гідрофільними та виводяться в проявниках з лужними властивостями.

Фоторезисти представляють собою складні полімерні композиції, в складі яких є фоточутливі та плівкоформуєчі компоненти, розчинники та спеціальні домішки. Останні вводяться для покращення умов плівкоутворення (розріджувачі), для зміни фоточутливості (сенсibilізатори), для покращення адгезії фоторезистивного шару до підкладок, стійкості до дії кислот, лугів, високих температур тощо.

Розчинники визначають стабільність властивостей готових фоторезистів, впливають на процес нанесення та наступне висихання фоторезистивного шару.

Тип фоторезисту обирають у залежності від конкретного використання. Позитивний фоторезист дозволяє отримати менші розміри елементів та чіткіші межі рисунку. Негативні фоторезисти стійкіші в процесах, пов'язаних з електролітичним осадженням металів та з глибоким травленням. Фоточутливість характеризує здатність фоторезисту незворотно змінювати свою стійкість до проявника під дією опромінення.

Реакції, що протікають на темновій стадії, призводять до структурування (зшивки) або, навпаки, до деструкції (руйнування) молекулярних ланцюжків полімеру. В результаті цього стійкість опромінених областей фоторезистивного шару до дії проявника збільшується або, навпаки, зменшується. Фоторезисти, локальні області яких після дії опромінення за рахунок фотодеструкції виводяться в проявниках, а неопромінені – залишаються на підкладці та формують фоторезистивну контактну маску, називаються **позитивними** (рис. 10 а)

Фоторезисти, локальні області яких під дією опромінення в результаті фотоструктурування робляться стійкими до дії проявника та на відміну від неопромінених залишаються на підкладці, називаються **негативними** (рис 10 б).

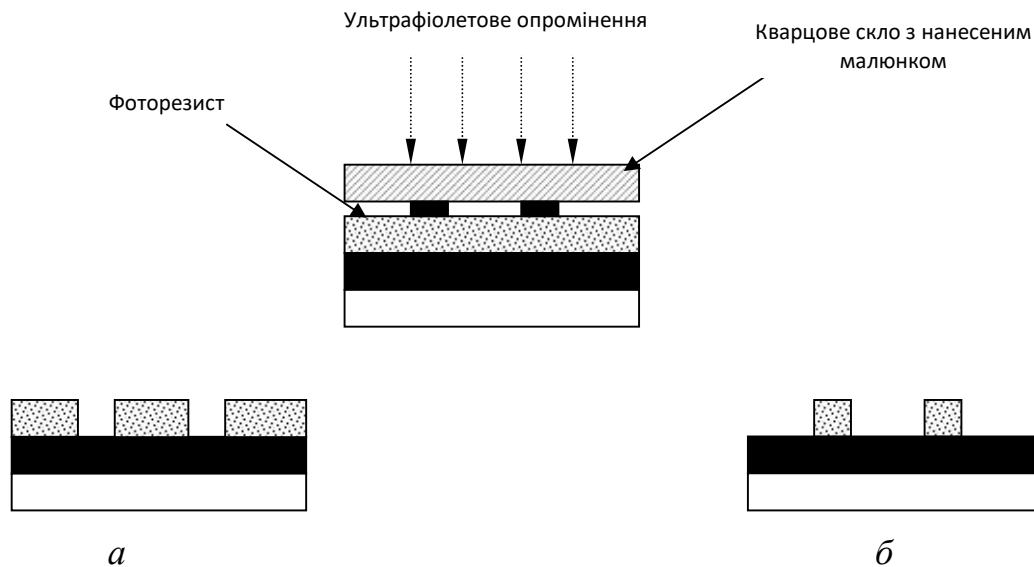


Рис. 10. Формування топології малюнку в випадку позитивного (а) та негативного (б) фоторезистів.

Принциповим фізичним фактором, який обмежує роздільну здатність оптичних систем експонування, є ефекти дифракції світла. Дифракція призводить до формування ореолів на краях ліній та втраті різкості зображення. Теоретично можливо досягти мінімальну ширину лінії  $L_{\min}$  малюнку в залежності від довжини хвилі  $\lambda$  опромінення, яке використовується для експонування. Відповідно до критерію Релея розраховується  $L_{\min}$ :

$$L_{\min} = \frac{0,61 \cdot \pi}{n \cdot \sin\left(\frac{\lambda}{2}\right)} \quad (14)$$

де  $n$  – показник заломлення середовища між об'єктивом та зображенням;  $\pi$  – апертурний кут виходу (кут між крайніми променями кінцевого пучку світла, який виходить із зіниці об'єктиву в сторону зображення). В реальних випадках  $n=1$ ;  $\sin(\lambda/2)=0,495$ ; для  $\pi=400$  нм;  $L_{\min}=0,26$  мкм та для  $\pi=300$  нм;  $L_{\min}=0,2$  мкм. Це теоретичне обмеження оптичної літографії. На практиці воно не досягається. Об'єктиви мають суттєві аберації (викривлення зображень). Малюнки топологічних шарів мікросхем представляють собою складні поєднання елементів, дифракційні картини яких можуть частково накладатись одна на одну, і в самому фотолітографічному процесі привносяться дефекти. Фоточутливість оцінюють величиною  $S$ , яка зворотно пропорційна експозиції  $H$ , та якої достатньо для структурування або деструкції на всю товщину фоторезисту та відповідної максимальної швидкості проявлення зображення:

$$S = \frac{1}{H} = \frac{1}{E \cdot t} \quad (15)$$

де  $E$  – опроміненість,  $t$  – час експозиції.



Фоточутливість визначає продуктивність процесу фотолітографії. В залежності від дії довжини хвилі опромінення, яке поглинається даним фоторезистом, відрізняють інтегральну та спектральну фоточутливість. Роздільна здатність фоторезисту – максимальне число ліній однакової ширини, які розділені проміжками, рівними по ширині лінії, та яке можна отримати в фоторезистивному шарі на довжині 1 мкм після проявлення малюнку:

$$R = \frac{1000}{2L} \quad (16)$$

де  $L$  –ширина реально переданої лінії.

Стійкість до дії агресивних факторів визначається стійкістю самого фоторезисту, однорідністю та бездефектністю нанесеного фоторезистивного шару. Поверхневий натяг фоторезисту визначає змочування ним поверхні підкладки та суттєво впливає на адгезійний зв'язок фоторезистивного шару з підкладкою.

У зв'язку з удосконаленням технології отримання конфігурації елементів інтегральних мікросхем, застосовують методи літографії, які використовують для експонування опромінення, яке має меншу довжину хвилі у порівнянні з – довжиною УФ випромінювання.

Основу методу *рентгенівської* літографії складає взаємодія рентгенівського опромінення з рентгенорезистами, яка призводить до зміни їхніх властивостей в сторону зменшення або збільшення стійкості до проявників. Для рентгенівської літографії використовують характеристичне опромінення з довжиною хвилі 0,1-10 нм. Рентгенівські промені поглинаються цілими молекулами, та при цьому відбувається вибивання електронів з внутрішніх оболонок атомів рентгенорезисту. Електрони, які стали вільними, взаємодіють з полімером та відіграють переважну роль в хімічних перетвореннях руйнування або зшивання молекул. Порядок технологічних операцій отримання зображення той же, що й для звичайної *контактної* літографії (рис. 11).

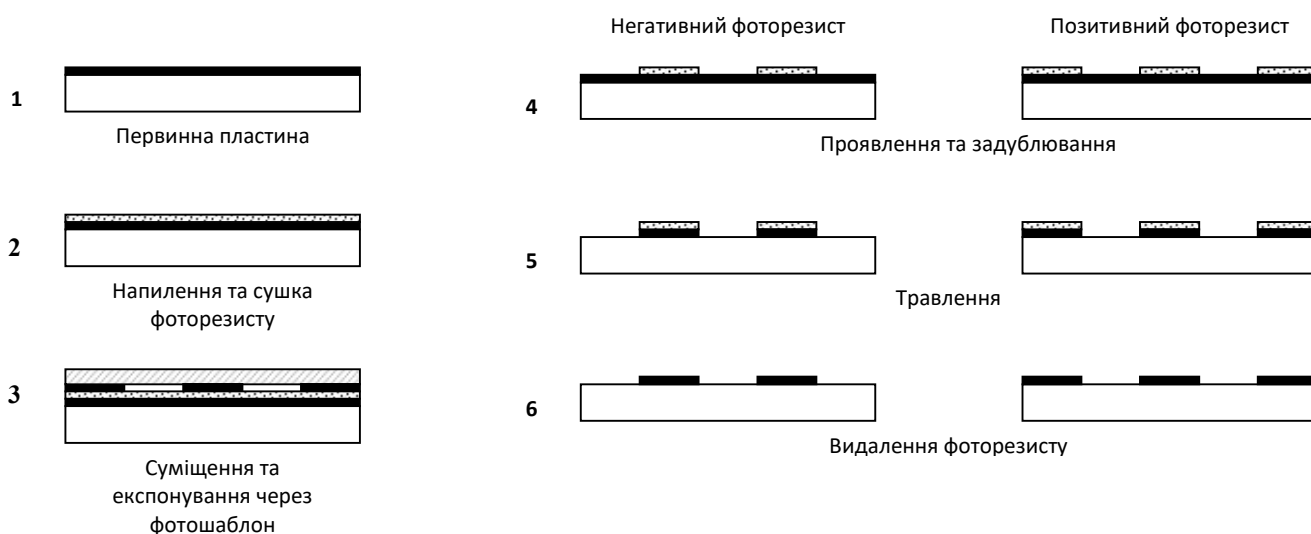


Рис. 11. Послідовність процесу фотолітографії.

**Електронолітографія**, незважаючи на складність обладнання у порівнянні з оптичним та рентгенівським, є легко автоматизованим технологічним процесом. Електронно-променеве експонування виконується в вакуумних установках та ґрунтується на нетермічній взаємодії електронів з електронорезистом. Електронне бомбардування викликає збудження та іонізацію молекул електронорезисту.

Структурування або деструкція відбуваються повністю, якщо енергія падаючих електронів достатня, для того щоб величина вільного пробігу перевищила товщину шару електронорезисту. Для електронно-променевого експонування використовують установки з прискорюючою напругою 10 – 100 кВ, що відповідає довжині хвилі електронів 100 – 50 нм. На практиці за допомогою електронолітографії отримані зображення з розмірами елементів 0.1 – 0.2 мкм.

На цей час застосовуються два методи електронолітографії:

- обробка сфокусованим одиничним променем (скануюча електронолітографія);
- електронна проекція всього зображення (проекційна електронолітографія).

## 2. Порядок виконання лабораторної роботи

### 2.1. Технологічний маршрут виготовлення тонко плівкового терморезистора

*1. Нанесення плівки Ti-Ni.* Нанесення плівки Ti-Ni виконується методом вакуумного електронно-променевого випаровування.

*2. Фотолітографія.* Весь процес фотолітографії можна поділити на 3 основних етапи: формування на поверхні пластини фоторезистивного шару, формування фоторезистивної контактної маски, отримання елементів за допомогою резистивної маски.

На центрифугі на металізовану поверхню наносять фоторезист (оптимальна товщина фоторезистивного шару складає 0,5...1,5 мкм). Після цього виконують ІЧ-сушку пластини за температури  $T=60^{\circ}\text{C}$  протягом 4-5 хвилин. Під час сушки розчинник випаровується і в плівці фоторезисту відбувається складний релаксаційний процес щільної упаковки молекул, який зменшує внутрішнє напруження і збільшує адгезію сформованого щільного фоторезистивного шару до пластини.

Далі проводять суміщення і експонування за допомогою установки експонування і відповідного фотошаблону. Після цього виконується процес проявлення – видалення зайвих в фоторезистивному шарі частин відповідно до локального освітлення під час експонування. Проявлення проводять у водних розчинах лугу (0.3...0.5 % КОН, 1...2 %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

Після проявлення пластину промивають, сушать на центрифугі і виконують процес термообробки – задублювання (друга сушка). Задублювання фоторезистивного шару виконується для відновлення набряклого малюнку та надання стійкості фоторезистивній масці від подальших агресивних впливів. Цей процес продовжується 15-30 хв при  $T=140-150^{\circ}\text{C}$ .

*3. Контроль зображення.* Після термообробки проводиться контроль отриманого зображення за допомогою мікроскопа.

*4. Травлення плівки металу.* Травлення плівки Ti-Ni відбувається в кислотних травниках враховуючи всі вимоги техніки безпеки при роботі з хімічними речовинами. Після травлення промивають пластину в воді і виконують сушку на центрифугі.

*5. Скрайбування.*

*6. Перевірка опору терморезисторів..*

*7. Пайка контактів.*

## 2.2. Прилади й устаткування

Установка суміщення та експонування.

Центрифуга для нанесення фоторезисту.

Установка сушки.

Термошафи.

Фотошаблони.

Фоторезист, розчини для проявлення, травлення, зняття фоторезисту.

Джерело живлення Б5-47

Цифровий омметр

Термостат

## 2.3. Порядок виконання вимірювань

1. Помістити виготовлені та тестові терморезистори в термостат і підключити виводи до вимірювального приладу згідно схеми вимірювання (рис 12)

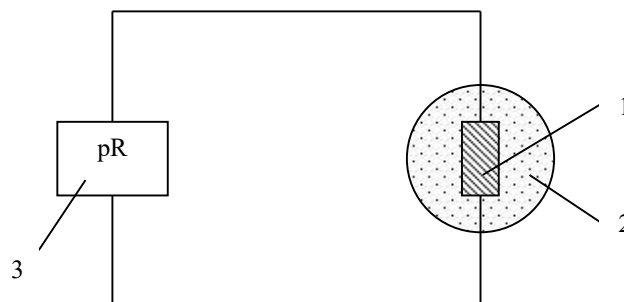


Рис.12. Схема вимірювання.

*1 – датчик температури; 2 - термостат; 3- цифровий омметр.*

2. Включити термостат і провести вимірювання залежності опору від температури. Діапазон вимірювання та крок задається викладачем.

## 2.4. Обробка результатів

1. Побудувати залежності опору сенсорів від температури, застосовуючи при потребі апроксимацію
2. Визначити температурний коефіцієнт опору:

$$TKO = \frac{R_{T_2} - R_{T_1}}{R_{T_1} (T_2 - T_1)} 100\%, \quad \left[ \frac{\%}{^{\circ}C} \right] \quad (17)$$

3. Написати висновки по роботі.

### **Вимоги до звіту**

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Порядок виконання роботи.
3. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
4. Висновки.

### **Список літератури**

1. Фрайден Дж. Современные датчики. Справочник. – М.: Техносфера, 2005. – 588 с.
2. Аш Ж. Датчики в измерительных системах. Т.1, 2. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – 564 с.

### Контрольні питання

1. Види терморезисторів.
2. Природа зміни опору від температури в металах.
3. Механізми розсіювання носіїв заряду в напівпровідниках. Зміна мобільності від температури.
4. Залежність концентрації носіїв заряду від температури.
5. Температурна залежність опору вироджених та неvirоджених напівпровідників.
6. Металеві сенсори температури.
7. Кремнієві сенсори температури.
8. Схеми лінеаризації опору кремнієвих сенсорів.
9. Розрахунок лінеаризуючого опору.
10. Терморезистори з від'ємним ТКО.
11. Терморезистори з додатнім ТКО.
12. Міст Уїтстона
13. Визначення температури за струмом та напругою в схемі Уїтстона
14. Конструкція планарного сенсора температури.
15. Методи керування номіналом сенсора.
16. Оптична, електронна та рентгенівська літографія.
17. Позитивний та негативний фоторезист.
18. Основні параметри фоторезистів.
19. Послідовність процесу фотолітографії.
20. Технологічний маршрут виготовлення тонкоплівкового сенсора температури.

## Лабораторна робота №2

### Виготовлення та дослідження ємнісних сенсорів вологості

**Мета роботи:** виготовлення та дослідження характеристик ємнісного сенсора вологості

#### 1. Теоретичні відомості:

##### 1.1. Сенсори вологості

Значення вологості повітря та інших газів може виявитися суттєвим для контролю різноманітних фізико-хімічних процесів. Необхідність її вимірювання пов'язана з причинами, які можна класифікувати у відповідності до наступних задач:

- побутове кондиціонування повітря
- кондиціонування повітря в промисловості
- визначення залишкової кількості водяної пари
- експлуатація теплообмінників
- контроль за роботою сушилок і тд

##### 1.1.1. Параметри вологості

Під **абсолютною вологістю**  $r$  розуміють відношення маси водяної пари  $m_v$  до маси  $m_a$  сухого повітря, в суміші з яким знаходиться водяна пара:

$$r = \frac{m_v}{m_a} \quad (1)$$

Під **відотною вологістю**  $U$  розуміють відношення парціального тиску парів води за температури  $T$  до тиску насиченої пари за цієї ж температури:

$$U = \frac{p_v}{p_s(T)} 100\% \quad (2)$$

**Температура точки роси** – це температура, до якої потрібно охолодити вологе повітря, щоб досягти насичення, зберігаючи постійним масове співвідношення вологи в процесі охолодження.

##### 1.1.2. Гігрометри

Гігрометри можна розділити на дві групи:

- гігрометри, засновані на фізичному законі, що дозволяє безпосередньо визначати вологість, конденсаційні гігрометри (рис. 1а), психометри, електролітичні та сорбційні (рис. 1б) гігрометри.

- гігрометри, принцип дії яких заснований на вимірюванні властивостей тіл, які пов'язані з вологістю. Ці гігрометри дозволяють у відповідності до принципів закладених у їх основу визначити один з параметрів вологого повітря:
  - температура точки роси, що визначається конденсаційними (рис 1а), сорбційними (рис. 1б) і електролітичними гігрометрами, а також гігрометрами на основі оксиду алюмінію;
  - температура вологого термометра, що вимірюється психометрами;
  - відносна вологість  $U$  (%), що визначається гігрометрами на основі зміни опору і ємності (імпедансні та ємнісні сенсори).

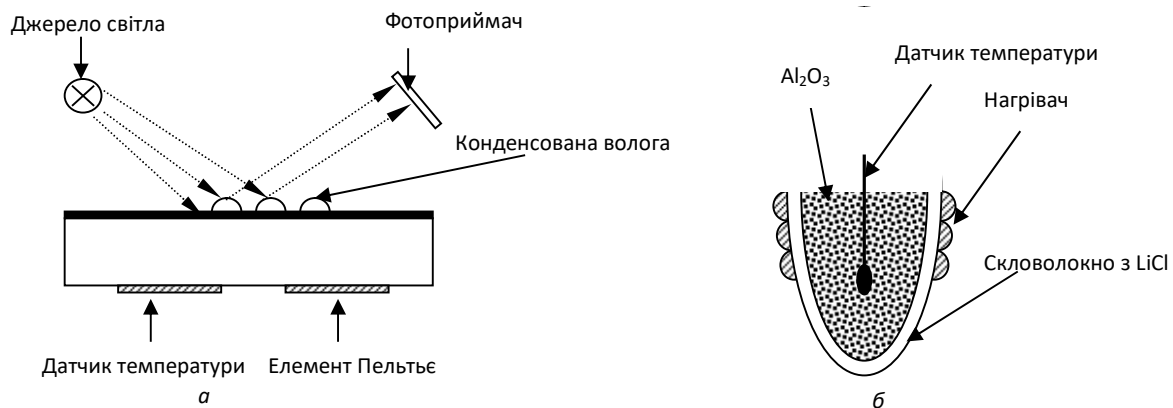


Рис.1. Конденсаційний (а) та сорбційний (б) гігрометри

Принцип роботи сорбційного гігрометра полягає в сорбції води  $LiCl$ , який при цьому переходить в рідкий стан збільшуючи теплопровідність  $Al_2O_3$ . Відносна вологість визначається за температурою у момент рівності температури нагрівача та термометра.

Співставлення різних типів гігрометрів ускладнено, оскільки вони призначені для визначення різних параметрів вологого повітря.

### 1.1.3 Ємнісні та імпедансні сенсори вологості

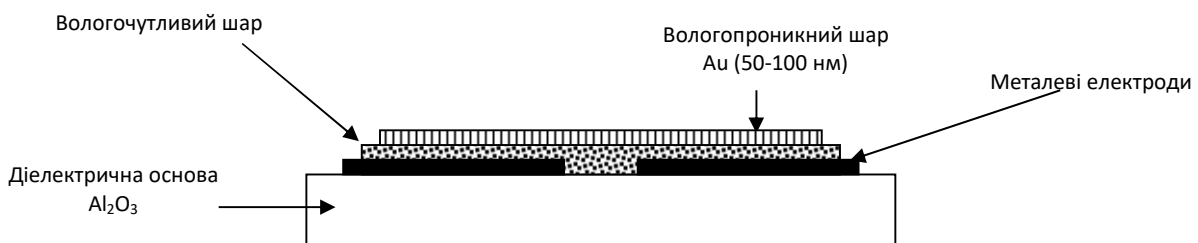


Рис. 2. Конструкція ємнісного або імпедансного сенсора



Завдяки адсорбційним якостям діелектрик поглинає вологу, яка частково проникає через капіляри на поверхні діелектричного шару, а основна частина вологи, як правило, адсорбується на поверхні діелектрика.

Розрізняють два види поглинання води:

- капілярне
- поверхневе

Шар полімерного діелектрика товщиною в декілька мікрон поглинає з оточуючого повітря молекули води, в результаті чого встановлюється рівновага з повітрям. Вода, проникаючи в діелектрик, змінює його діелектричну проникність, збільшуючи її, оскільки  $\epsilon$  води 82, а діелектрика не більше 8. Це призводить до зміни діелектричної проникності шару і, відповідно, зміни провідності імпедансного сенсора або ємності конденсатора (формула 3), в якому використовується цей діелектрик.

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d}, \quad (3)$$

де  $S$  – площа конденсатора,  $d$  – відстань між пластинами.

У якості вологочутливих діелектриків застосовують:

- полііміди;
- поліаміди;
- полімери (лавсан);
- поліелектроліти
- сополімери;
- оксиди:  $\text{SiO}_2:\text{LiCl}$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaTiO}_3$  тощо

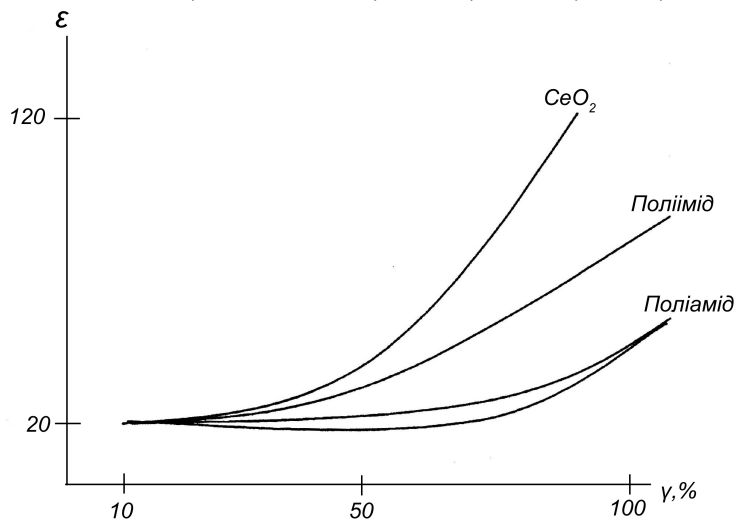


Рис. 3. Характеристики деяких волого чутливих матеріалів

Вибір матеріалу електрода визначається критеріями стійкості до корозії, зменшення процесів електролізу в приелектродній області. Крім Au використовують Cr, Ti-Ni, Al, Pt.

Найчастіше сенсори такого типу реалізуються у вигляді планарного конденсатора (рис 4). Для збільшення ємності у випадку ємнісного сенсора використовують зустрічно-штирьову структуру (рис. 4б).

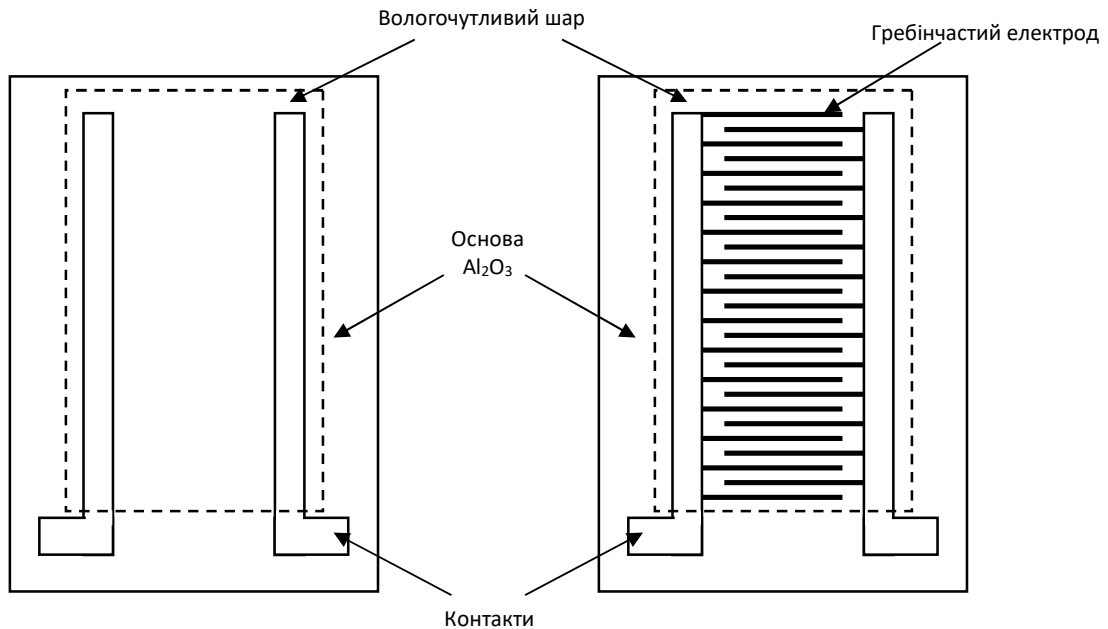
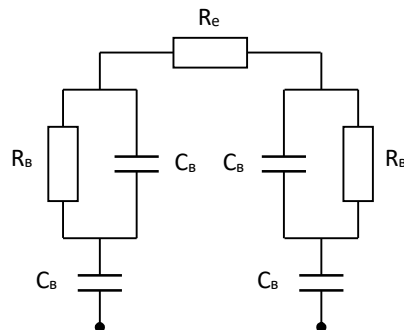


Рис. 4. Планарна структура імпедансного (а) та ємнісного (б) сенсора вологості

Рис. 5. Еквівалентна схема ємнісного сенсора вологості



$R_{\text{в}}$  – опір вологопоглинаючого шару;

$C_{\text{в}}$  – ємність вологопоглинаючого шару;

$C_{\text{д}}$  – ємність діелектрика;

$R_{\text{е}}$  – опір вологопроникного електрода.

## 1. 2. Процес фотолітографії

При літографічних процесах на поверхні підкладки формують шар резистивного стійкого до наступних технологічних агресивних взаємодій матеріалу, який під впливом опромінення визначеної довжини хвилі незворотно змінює свої властивості, втративши стійкість до спеціальних сумішей – проявників. Цей резистивний шар локально опромінюють за допомогою шаблону. В залежності від довжини хвилі застосованого опромінення розрізняють оптичну, рентгенівську та електронну літографію.

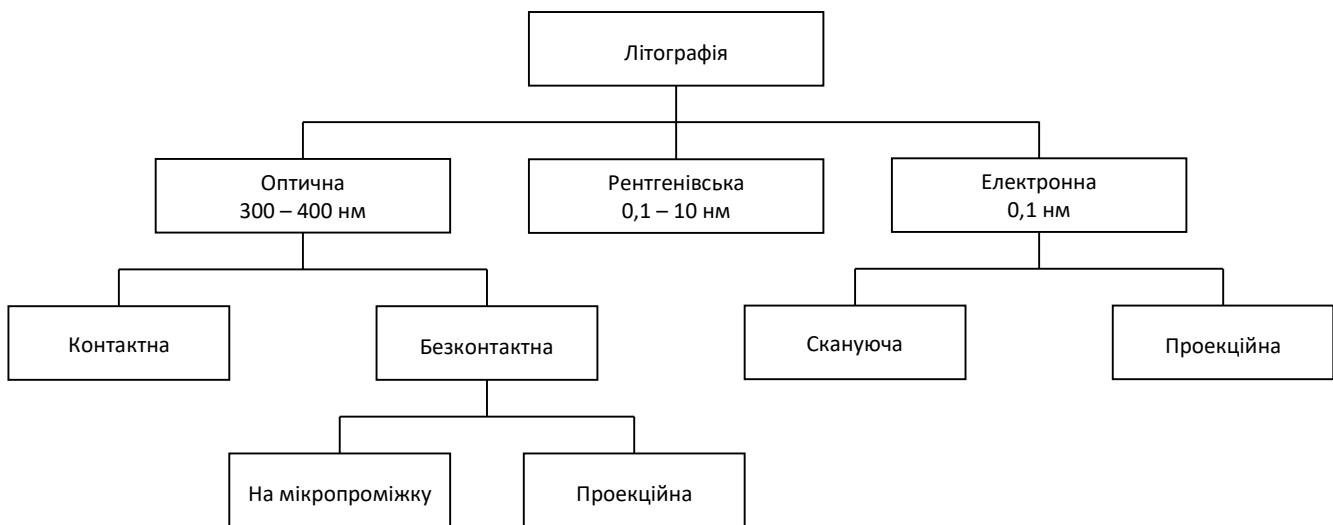


Рис. 9. Класифікація методів літографії

Оптична літографія (фотолітографія) відповідно до способу виконання (експонування) може бути контактною або безконтактною (фотолітографія на мікропроміжку та проекційна фотолітографія, відповідно).

У виробництві сучасних мікросхем фотолітографія – універсальний технологічний процес, що дозволяє з великою точністю та повторюваністю виконувати складні рисунки з розмірами елементів до одиниць мікрона на різноманітних матеріалах.

Зазвичай, за допомогою фотолітографії виготовляють фотошаблони – інструменти для реалізації власне процесу фотолітографії.

Основою процесу фотолітографії є фотохімічні реакції, котрі протікають у світлочутливих матеріалах (фоторезистах) під дією опромінення, до якого матеріал фоторезистивного шару є чутливим та котре викликає необхідні зміни властивостей матеріалу.

Фотохімічні реакції підлягають наступним основним законам:

- закон Грогуса-Дреппера визначає, що будь-яка фотохімічна зміна може призвести тільки поглинання опромінення;
- закон Ейнштейна-Штарка визначає, що поглинений квант світла здатен активізувати тільки одну молекулу.

Можливість протікання фотохімічної реакції залежить від енергії збудження молекул. У полімерах енергія зв'язку молекул знаходиться в межах 40 - 100 ккал/моль, що відповідає ультрафіолетовій області спектру. Кожний поглинений квант в залежності від його енергії переходить в електронно-збуджений стан або розриває на вільні радикали тільки одну вільну молекулу в фоторезистивному шарі.

Локальні області зруйнованого фоторезисту, котрі формуються при опроміненні, на відміну від неопромінених областей стають гідрофільними та виводяться в проявниках з лужними властивостями.

Фоторезисти представляють собою складні полімерні композиції, в складі яких є фоточутливі та плівкоформуєчі компоненти, розчинники та спеціальні домішки. Останні вводяться для покращення умов плівкоутворення (розріджувачі), для зміни фоточутливості (сенсibilізатори), для покращення адгезії фоторезистивного шару до підкладок, стійкості до дії кислот, лугів, високих температур тощо.

Розчинники визначають стабільність властивостей готових фоторезистів, впливають на процес нанесення та наступне висихання фоторезистивного шару.

Тип фоторезисту обирають у залежності від конкретного використання. Позитивний фоторезист дозволяє отримати менші розміри елементів та чіткіші межі рисунку. Негативні фоторезисти стійкіші в процесах, пов'язаних з електролітичним осадженням металів та з глибоким травленням. Фоточутливість характеризує здатність фоторезисту незворотно змінювати свою стійкість до проявника під дією опромінення.

Реакції, що протікають на темновій стадії, призводять до структурування (зшивки) або, навпаки, до деструкції (руйнування) молекулярних ланцюжків полімеру. В результаті цього стійкість опромінених областей фоторезистивного шару до дії проявника збільшується або, навпаки, зменшується. Фоторезисти, локальні області яких після дії опромінення за рахунок фотодеструкції виводяться в проявниках, а неопромінені – залишаються на підкладці та формують фоторезистивну контактну маску, називаються **позитивними** (рис. 10 а)

Фоторезисти, локальні області яких під дією опромінення в результаті фотоструктурування робляться стійкими до дії проявника та на відміну від неопромінених залишаються на підкладці, називаються **негативними** (рис 10 б).

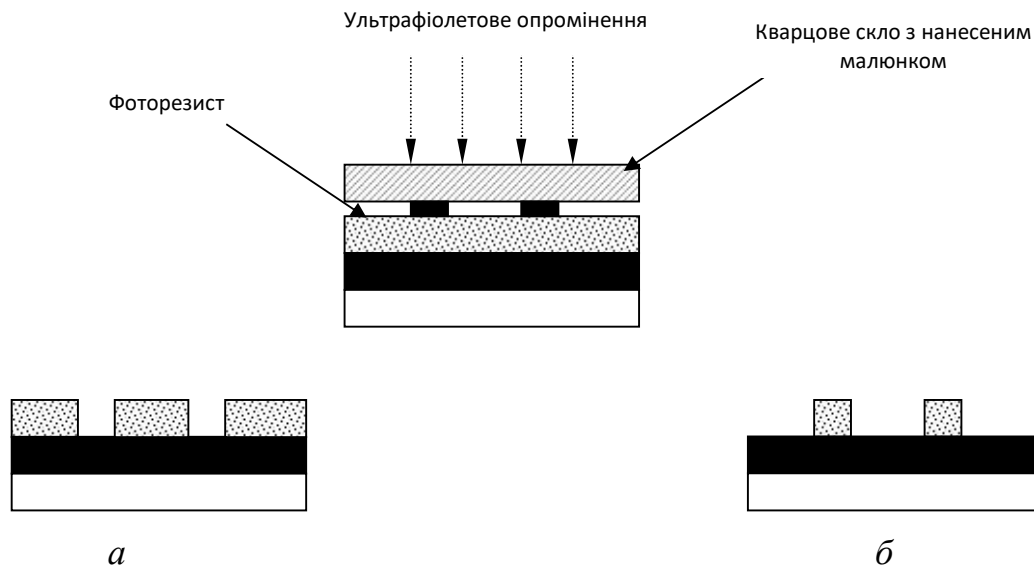


Рис. 10. Формування топології малюнку в випадку позитивного (а) та негативного (б) фоторезистів.

Принциповим фізичним фактором, який обмежує роздільну здатність оптичних систем експонування, є ефекти дифракції світла. Дифракція призводить до формування ореолів на краях ліній та втраті різкості зображення. Теоретично можливо досягти мінімальну ширину лінії  $L_{\min}$  малюнку в залежності від довжини хвилі  $\lambda$  опромінення, яке використовується для експонування. Відповідно до критерію Релея розраховується  $L_{\min}$ :

$$L_{\min} = \frac{0,61 \cdot \pi}{n \cdot \sin\left(\frac{\lambda}{2}\right)} \quad (14)$$

де  $n$  – показник заломлення середовища між об'єктивом та зображенням;  $\pi$  – апертурний кут виходу (кут між крайніми променями кінцевого пучку світла, який виходить із зониці об'єктиву в сторону зображення). В реальних випадках  $n=1$ ;  $\sin(\lambda/2)=0,495$ ; для  $\pi=400$  нм;  $L_{\min}=0,26$  мкм та для  $\pi=300$  нм;  $L_{\min}=0,2$  мкм. Це теоретичне обмеження оптичної літографії. На практиці воно не досягається. Об'єктиви мають суттєві аберації (викривлення зображень). Малюнки топологічних шарів мікросхем представляють собою складні поєднання елементів, дифракційні картини яких можуть частково накладатись одна на одну, і в самому фотолітографічному процесі привносяться дефекти. Фоточутливість оцінюють величиною  $S$ , яка зворотно пропорційна експозиції  $H$ , та якої достатньо для структурування або деструкції на всю товщину фоторезисту та відповідної максимальної швидкості проявлення зображення:

$$S = \frac{1}{H} = \frac{1}{E \cdot t} \quad (15)$$

де  $E$  – опроміненість,  $t$  – час експозиції.

Фоточутливість визначає продуктивність процесу фотолітографії. В залежності від дії довжини хвилі опромінення, яке поглинається даним фоторезистом, відрізняють інтегральну та спектральну фоточутливість. Роздільна здатність фоторезисту – максимальне число ліній однакової ширини, які розділені проміжками, рівними по ширині лінії, та яке можна отримати в фоторезистивному шарі на довжині 1 мкм після проявлення малюнку:

$$R = \frac{1000}{2L} \quad (16)$$

де  $L$  –ширина реально переданої лінії.

Стійкість до дії агресивних факторів визначається стійкістю самого фоторезисту, однорідністю та бездефектністю нанесеного фоторезистивного шару. Поверхневий натяг фоторезисту визначає змочування ним поверхні підкладки та суттєво впливає на адгезійний зв'язок фоторезистивного шару з підкладкою.

У зв'язку з удосконаленням технології отримання конфігурації елементів інтегральних мікросхем, застосовують методи літографії, які використовують для експонування опромінення, яке має меншу довжину хвилі у порівнянні з – довжиною УФ випромінювання.

Основу методу *рентгенівської* літографії складає взаємодія рентгенівського опромінення з рентгенорезистами, яка призводить до зміни їхніх властивостей в сторону зменшення або збільшення стійкості до проявників. Для рентгенівської літографії використовують характеристичне опромінення з довжиною хвилі 0,1-10 нм. Рентгенівські промені поглинаються цілими молекулами, та при цьому відбувається вибивання електронів з внутрішніх оболонок атомів рентгенорезисту. Електрони, які стали вільними, взаємодіють з полімером та відіграють переважну роль в хімічних перетвореннях руйнування або зшивання молекул. Порядок технологічних операцій отримання зображення той же, що й для звичайної *контактної* літографії (рис. 11).

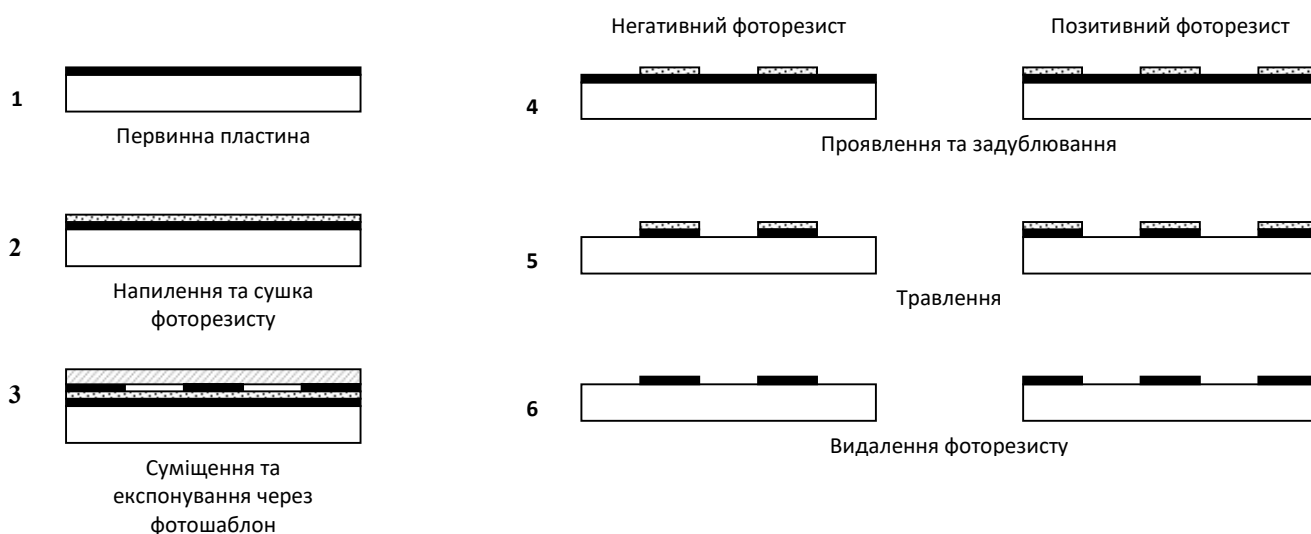


Рис. 11. Послідовність процесу фотолітографії.

**Електронолітографія**, незважаючи на складність обладнання у порівнянні з оптичним та рентгенівським, є легко автоматизованим технологічним процесом. Електронно-променеве експонування виконується в вакуумних установках та ґрунтується на нетермічній взаємодії електронів з електронорезистом. Електронне бомбардування викликає збудження та іонізацію молекул електронорезисту.

Структурування або деструкція відбуваються повністю, якщо енергія падаючих електронів достатня, для того щоб величина вільного пробігу перевищила товщину шару електронорезисту. Для електронно-променевого експонування використовують установки з прискорюючою напругою 10 – 100 кВ, що відповідає довжині хвилі електронів 100 – 50 нм. На практиці за допомогою електронолітографії отримані зображення з розмірами елементів 0.1 – 0.2 мкм.

На цей час застосовуються два методи електронолітографії:

- обробка сфокусованим одиничним променем (скануюча електронолітографія);
- електронна проекція всього зображення (проекційна електронолітографія).

## **2. Порядок виконання лабораторної роботи**

### **2.1. Технологічний маршрут виготовлення сенсора**

**1. Нанесення плівки Ti-Ni.** Нанесення плівки Ti-Ni виконується методом вакуумного електронно-променевого випаровування.

**2. Фотолітографія.** Весь процес фотолітографії можна поділити на 3 основних етапи:

- формування на поверхні пластини фоторезистивного шару;
- формування фоторезистивної контактної маски;
- отримання елементів за допомогою резистивної маски.

На центрифугі на металізовану поверхню наносять фоторезист (оптимальна товщина фоторезистивного шару складає 0,5...1,5 мкм). Після цього виконують ІЧ-сушку пластини за температури  $T=60^{\circ}\text{C}$  протягом 4-5 хвилин. Під час сушки випаровується розчинник і в плівці фоторезисту відбувається складний релаксаційний процес щільної упаковки молекул, який зменшує внутрішнє напруження і збільшує адгезію сформованого щільного фоторезистивного шару до пластини.

Далі проводять суміщення і експонування за допомогою установки експонування і відповідного фотошаблону. Після цього виконується процес проявлення – видалення зайвих в фоторезистивному шарі частин відповідно до локального освітлення під час експонування. Проявлення проводять у водних розчинах лугу (0.3...0.5 % КОН, 1...2 %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

Після проявлення пластину промивають, сушать на центрифугі і виконують процес термообробки – задублювання (друга сушка). Задублювання фоторезистивного шару виконується для відновлення набряклого малюнку та полімеризації фоторезистивної маски для надання стійкості від подальших агресивних впливів. Цей процес продовжується 15-30 хв при  $T=140-150^{\circ}\text{C}$ .

**3. Травлення плівки металу.** Травлення плівки Ti-Ni відбувається в кислотних травниках враховуючи всі вимоги техніки безпеки при роботі з хімічними речовинами. Після травлення промивають пластину в воді і виконують сушку на центрифугі.

**4. Скрайбування.**

**5. Нанесення вологочутливого шару**

**6. Пайка контактів.**



## **2.2. Порядок виконання вимірювань**

1. Підключити контакти сенсора до вимірювального приладу і тричі виміряти ємність сенсора
2. Помістити датчик в першу банку сольового генератора і зачекати 3 хвилини для встановлення рівноваги. Тричі виміряти ємність.
3. Повторити п. 2. для всіх банок сольового генератора і зняти залежність ємності сенсора від відносної вологості.

## **2.3. Обробка результатів**

1. Розрахувати середнє арифметичне значення ємності для кожного значення відносної вологості
2. Побудувати залежності ємності сенсорів від відносної вологості, застосовуючи при потребі апроксимацію.
3. Побудувати залежність в логарифмічних координатах
4. За графіком визначити відносну вологість в повітрі
5. За найбільш лінійною ділянкою на логарифмічній залежності визначити чутливість сенсорів:

$$\alpha = \frac{C_2 - C_1}{U_2 - U_1} \quad (7)$$

6. Написати висновки по роботі.

## **Вимоги до звіту**

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Порядок виконання роботи.
3. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
4. Висновки.

## **Список літератури:**

1. Фрайден Дж. Современные датчики. Справочник. – М.: Техносфера, 2005. – 588 с.
2. Аш Ж. Датчики в измерительных системах. Т.1, 2. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – 564 с.

## Контрольні питання

1. Призначення сенсорів вологості
2. Параметри вологості
3. Види гігрометрів
4. Конденсаційний гігрометр
5. Сорбційний гігрометр
6. Ємнісні та імпедансні сенсори вологості
7. Природа зміни ємності в вологочутливому шарі
8. Які матеріали застосовуються у якості вологочутливого шару?
9. Як вибирають матеріал електродів?
10. Структура імпедансного сенсора вологості
11. Структура ємнісного сенсора вологості
12. Еквівалентна схема ємнісного сенсора вологості
13. Класифікація методів фотолітографії
14. Оптична, електронна та рентгенівська літографія.
15. Основні вимоги до фоторезисту.
16. Позитивний та негативний фоторезист.
17. Основні параметри фоторезистів.
18. Призначення процесу задублювання.
19. Послідовність процесу фотолітографії.
20. Технологічний маршрут виготовлення тонкоплівкового сенсора вологості.

## Лабораторна робота №3

### Виготовлення та дослідження властивостей кремнієвих ФЕП

**Мета роботи:** виготовлення та дослідження характеристик кремнієвих фотоелектричних перетворювачів

#### 1. Теоретичні відомості:

##### 1.1. Принцип дії кремнієвих фотоприймачів

Основою принципу роботи більшості напівпровідникових фотоприймачів є фотоелектричні процеси, обумовлені внутрішнім фотоефектом.

Внутрішній фотоефект - процес утворення вільних носіїв заряду усередині речовини під дією випромінювання.

Взаємодія випромінювання з речовиною (далі будемо розглядати тільки напівпровідники) може відбуватися без зміни або зі зміною енергії падаючого кванта. При цьому відбуваються такі процеси як пропускання, відбивання, розсіяння, обертання площини поляризації і поглинання випромінювання. Можливе таке поглинання, при якому енергія фотона переходить у пружні коливання кристалічної ґратки, іншими словами, в енергію фононів, у результаті поглинання випромінювання викликає підвищення температури твердого тіла. Цей ефект знаходить і практичне застосування в одній з різновидів фотоприймачів — болометрах, але через невисоку чутливість і низьку швидкодію болометри в оптоелектроніці не застосовуються.

Лише поглинання фотонів, що призводить до появи додаткових носіїв заряду (фотоносіїв), відноситься до фотоефекту. Фотоефект виявляється в електронних переходах двох типів: власних і домішкових.

Власні переходи (або власна провідність) супроводжуються збільшенням концентрації вільних носіїв заряду обох знаків — і електронів, і дірок. Математична умова початку виникнення власної фотопровідності записується як

$$h\nu \geq E_g, \quad (1)$$

де  $h\nu$  — енергія кванта випромінювання. При виконанні цієї умови поблизу межі поглинання, що відповідає рівності (1), залежність коефіцієнта поглинання від енергії кванта для прямозонних і непрямозонних напівпровідників відповідно має вигляд:

$$\alpha_{\text{пр}} = A\sqrt{h\nu - E_g} \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{нпр}} = B(h\nu - E_g \pm h\nu_{\text{фн}})^2, \quad (3)$$

де  $A$  і  $B$  — константи;  $h\nu_{\text{фн}}$  — енергія фонона, а вибір знаку в (3) залежить від того, чи відбувається процес з віддачею енергії фононові (плюс) або з одержанням енергії від нього (мінус).

Прямозонні переходи відбуваються без зміни імпульсу електрона ( $p'_{\text{е}} = p_{\text{е}}$ ), тобто

для їхнього здійснення не потрібно участі третього об'єкту, а необхідна лише зустріч електрона і дірки; такі переходи являють собою ймовірні процеси першого порядку. Для непрямозонних переходів обов'язкова передача частини імпульсу фонона ( $p'_e = p_e + p_{\text{фн}}$ ). Це процеси другого порядку, і їхня ймовірність набагато менше (на кілька порядків), ніж для прямозонних переходів.

Рівність (1) визначає червону границю фотоефекту:

$$\lambda_{\text{кр}} = \frac{1.23}{E_g}, \quad (4)$$

де  $\lambda_{\text{кр}}$ , мкм;  $E_g$ , еВ. Поблизу цієї границі коефіцієнт поглинання зростає дуже швидко, змінюючись, як правило, на 3—4 порядки при збільшенні енергії кванта на 0,1 еВ. При виконанні умови (1) кожен фотон, що поглинувся, породжує одну пару електрон — дірка або, іншими словами, квантова ефективність  $\eta = 1$ . Це положення зберігається при підвищенні енергії квантів, і лише при  $h\nu > (2\ldots 3)E_g$  квантова ефективність починає зростати. При дуже великих енергіях квантів на генерацію пари носіїв заряду в середньому витрачається порція енергії біля  $3eV$ . Таким чином, енергетично найбільш вигідний фотоефект, викликуваний квантами з  $h\nu \approx E_g$ ; при перетворенні високоенергетичних квантів (короткохвильове випромінювання) значна частина їхньої енергії переходить у тепло.

*Домішкове поглинання* (домішкова фотопровідність) має місце тоді, коли енергії квантів не вистачає для утворення електронно-діркової пари, але її досить, щоб збудити домішковий атом до стану, коли утвориться вільний електрон і зв'язана дірка або вільна дірка і зв'язаний електрон. Перша відмінність домішкової фотопровідності від власної полягає в меншій енергії квантів, що поглинаються: для дуже дрібних акцепторних і донорних рівнів енергія цих квантів може бути в десятки і сотні разів менше  $E_g$ . У зв'язку з цим домішкова фотопровідність відкриває широкі можливості створення фотоприймачів ІЧ-діапазону (включаючи далекий ІЧ- і субміліметровий радіодіапазон).

Друга відмінність полягає в тому, що домішкове поглинання веде до генерації лише одного типу носіїв — електронів або дірок, і третя — у тому, що ефективність домішкового поглинання значно менше, ніж власного: у типових випадках концентрація домішкових атомів значно менше (на 6—8 порядків), чим атомів самого напівпровідника. Звідси випливає, що для реалізації поглинання на домішках необхідно використовувати напівпровідники великої товщини, а це завжди призводить до небажаного збільшення тривалості релаксаційних процесів. Таким чином, домішкове поглинання варто використовувати лише в тих випадках, коли не вдається підібрати напівпровідник із власним поглинанням у тій самій області спектра. Довгохвильова границя домішкового фотоефекта також визначається формулою (4), якщо в ній  $E_g$  замінити на енергетичний зазор між домішковим центром і дозволеною зоною, з якою здійснюється обмін носіями заряду.

Отже, при поглинанні фотонів у напівпровіднику (і у твердому тілі взагалі) мають місце квантові електронні переходи, частина з яких (власне і домішкове поглинання)

призводить до утворення надлишкової концентрації вільних носіїв заряду, а частина (екситонне, фононне поглинання і поглинання на вільних носіях заряду) призводить лише до розігріву кристала.

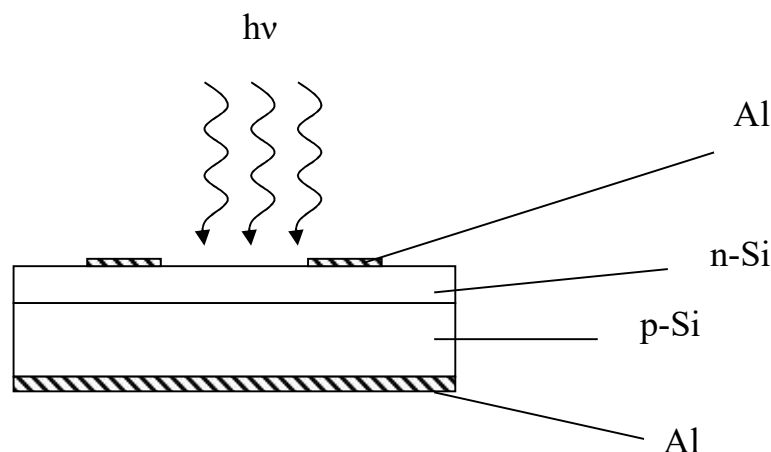
Виникнення вільних носіїв заряду під дією випромінювання складає основу різних фотоелектричних ефектів. В оптоелектроніці знаходять застосування дві форми прояву цих ефектів: фотопровідність — збільшення провідності матеріалу, поява додаткової складової провідності під дією випромінювання (спостерігається в однорідних досить протяжних напівпровідникових зразках) і фотовольтаїчний ефект, що виникає при впливі випромінювання на структури з вбудованим потенційним бар'єром (р-п-перехід, бар'єр Шоттки і т.д.). Носії заряду, що утворюються, - електрони і дірки - розводяться вбудованим полем у різні сторони від границі, унаслідок чого виникає додаткова наведена фото-ерс - висота наявного потенційного бар'єра зменшується. Якщо різнотипні області структури замкнуті зовнішнім електричним ланцюгом, то під дією фото-ерс по цьому ланцюгу починає протікати струм і має місце ефект протікання фотоструму. Явища виникнення фотопровідності, фото-ерс, фотоструму утворюють «фізичний фундамент», на якому ґрунтується робота більшості фотоприймачів. випромінювання, що поглинулось, призводить до розігріву напівпровідника, та відповідно до задач оптоелектроніки губиться даремно.

## 1.2. Різновиди фотодіодів

### 1.2.1. Фотодіод з р-п-переходом.

Активна структура фотодіода являє собою монокристал напівпровідника, що містить р-п перехід (рис 1).

*Рис 1. Конструкція елементарного р-п фотодіода*



Випромінювання поглинається в області просторового заряду р-п переходу з одночасною генерацією носіїв заряду. Вільні носії заряду розносяться полем р-п переходу і призводять до виникнення фото-ерс.

Основними параметрами фотодіода є квантова ефективність та швидкість фотовідгуку

Квантова ефективність визначається як співвідношення кількості електронно-діркових пар до числа фотонів, що падають на поверхню.

$$\eta = \frac{I_{\phi} / \bar{e}}{P / hv} = \frac{I_{\phi} hv}{P \bar{e}} \quad (5),$$

де  $I_{\phi}$  – фотострум,  $\bar{e}$  – заряд електрона,  $P$  – потужність випромінювання, що падає на фотодіод

Одним з основним факторів, що визначає квантову ефективність, є коефіцієнт поглинання. Оскільки коефіцієнт поглинання сильно залежить від довжини хвилі для конкретного напівпровідника, діапазон довжин хвиль, в якому можна отримати максимальний відгук, є обмеженим. Довгохвильова межа квантової ефективності визначається червоною границею фотоефекту (4), а короткохвильова зумовлена тим, що з ростом коефіцієнта поглинання випромінювання поглинається ближче до поверхні, де час рекомбінації є низьким і носії рекомбінують раніше ніж виходять з поверхневого шару.

В свою чергу, швидкість фотовідгуку визначається трьома факторами: дифузією носіїв, часом дрейфу через збіднену область і ємністю збідненої області. Носії, що генеруються поза межами збідненої області, повинні дифундувати до р-п переходу, що відчутно збільшує час затримки. Щоб зменшити вплив дифузії необхідно формувати перехід поблизу поверхні. Основна частина випромінювання поглинається в тому випадку, коли область просторового заряду достатньо широка (близько  $1/\alpha$ ). Збіднений шар, водночас, не повинен бути надто широким, інакше час переносу буде обмежувати швидкість фотовідгуку. Окрім того, він не має бути і надто вузьким, інакше через високу ємність зросте постійна часу. Оптимальною шириною просторового заряду вважається така ширина, за якої час переносу дорівнює приблизно половині періоду модуляції випромінювання.

У базі фотодіода з р-п переходом мають місце тільки дифузійні процеси. Звідси велика інерційність і низька ефективність збирання носіїв заряду при значній товщині бази.

Але р-п фотодіоди мають і важливі переваги. Вони простіші у виготовленні, використання низькоомної однорідної напівпровідникової пластини обумовлює і підвищену однорідність параметрів структур, що виготовляються. Це стає особливо важливим при створенні багатоелементних, матричних фотоприймачів. Відповідно малий питомий електричний опір бази забезпечує більш високі граничні значення фото-ерс (до 0,7 В на кремнії), що в ряді випадків виявляється вирішальним фактором.

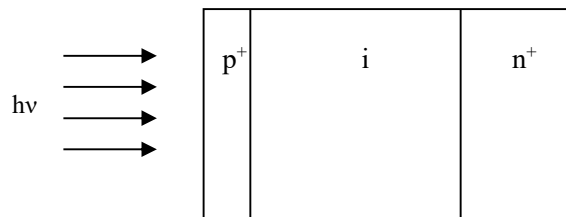
Основна і виняткова важлива перевага кремнієвих р-п фотодіодів полягає в повній сумісності технології їхнього виготовлення з технологією інтегральних мікросхем: практично фотодіодний елемент створюється одночасно з базовою дифузією. Ця обставина була вихідною точкою розвитку цілого специфічного розділу оптоелектронних фотоприймачів — фоточутливих інтегральних схем (або

інтегральних фотоприймачів). У первісному найпростішому варіанті така схема складалася з р-n фотодіода і розташованого на тому ж кристалі високочастотного транзистора; надалі разом з фотодіодом виготовлялися операційні і ключові підсилювачі, граничні схеми і т.п. Використання можливостей мікросхемотехніки дозволяє в такому фотоприймачі досягти високої фоточутливості і швидкодії, температурної стабільності, виняткової функціональної широти. Водночас використання стандартних технологічних процесів, мала площа, займана мікроелектронною частиною на кристалі, обумовлює низьку вартість фоточутливих мікросхем, практично рівну вартості дискретного фотодіода.

### 1.2.2. Кремнієві р-і-n-фотодіоди

Активна структура фотодіода являє собою монокристал напівпровідника, що містить перехід, контакт і бар'єр, в області якого має місце стрибок потенціалу (рис.2)

*Рис. 2. Геометрична модель р-і-n фотодіода*



Випромінювання з незначними втратами досягає і-базі, у якій поглинається з одночасною генерацією носіїв заряду. При цьому можливе домінування одного з двох явищ: іонізації атомів самого напівпровідника (міжзонні переходи) або спеціально введених у нього домішок. У цьому зв'язку говорять про фотодіоди (або ширше фотоприймачі), засновані на власному або домішковому фотоефекті. Генерація фотоносіїв заряду в базі призводить до порушення концентраційної рівноваги — починається їхнє переміщення: дірок ліворуч, електронів праворуч. Це переміщення здійснюється завдяки механізму дифузії або, якщо в базі є електричне поле, внаслідок дрейфу. Роль р<sup>+</sup>-і – переходу, що представляє собою потенціальний бар'єр, який утримує дірки в р<sup>+</sup>-області, а електрони в і-області, полягає в поділі згенерованих електронів і дірок. Це спричиняє зміну різниці потенціалів між р<sup>+</sup>- та і-областями, тобто має місце фотовольтаїчний ефект.

В зовнішньому електричному ланцюзі це виявляється подвійно (рис. 3): при малих прикладених напругах (умовно  $U_{\text{фд}} = 0$ ) фотодіод сам генерує деяку ЕРС; при значних зовнішніх зсувах переміщення фотонів призводить до появи фотоструму  $I_{\text{ф}}$ , додаткового до темнового току  $I_{\text{т}}$ , що протікає через  $p^+-i-n^+$ -структуру без впливу випромінювання. Додавання фотоструму до основного здійснюється алгебраїчно, тобто зі знаком «+» або «-»; воно може бути помітно, якщо власний струм фотодіода малий, тобто при зворотному зсуві. Сказане пояснює вид сімейства вольт-амперних характеристик фотодіода: I квадрант — протікання струму, рівного  $I_{\text{ф}} + I_{\text{т}}$  (фотодіодний режим), вплив випромінювання є істотним; II — фотодіод виступає як джерело напруги (фотовентильний режим); III — віднімання фотоструму з прямого струму діода  $I_{\text{пр}}$ , помітне лише при малих значеннях напруги. В оптоелектроніці застосовується фотодіодний режим роботи, тому що саме при ньому досягається висока швидкодія. Фотовентильний режим використовується в основному в сонячних фотоперетворювачах.

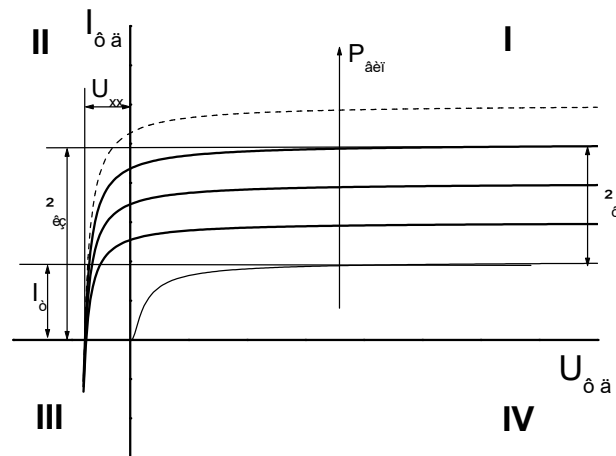


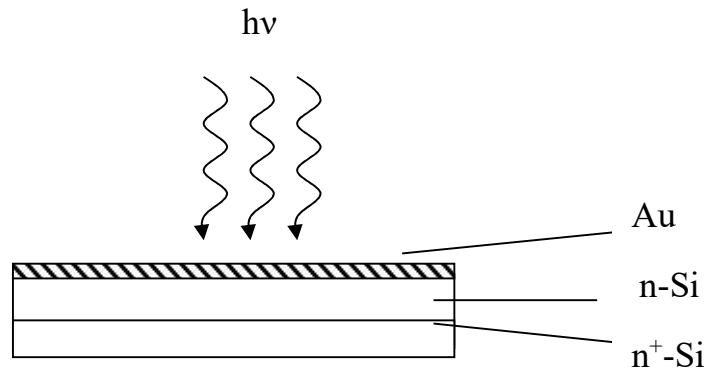
Рис. 3. ВАХ  $p-i-n$  фотодіода



### 1.2.3. Фотодіод з бар'єром Шотткі

Конструктивно фотодіод Шотткі представляє собою тонкий ( $\sim 100\text{\AA}$ ) шар металу нанесений на напівпровідник n-типу (рис 4). Перенос зарядів через бар'єр метал-напівпровідник здійснюється переважно основними носіями заряду (електронами) на відміну від р-n переходів де струм зумовлений неосновними носіями.

Рис. 4. Конструкція фотодіоду Шотткі



Діод Шотткі може працювати в різних режимах в залежності від енергії фотонів і прикладеної напруги:

1.  $E_g > h\nu > q\phi_B$  і  $V < V_B$ , (рис. 5а), де  $V_B$  – напруга лавинного пробою) Електрони, збуджені в металі під дією опромінення, подолують бар'єр і будуть потрапляти в напівпровідник.
2.  $h\nu > E_g$  і  $V < V_B$ , (рис. 5б). Опромінення викликає генерацію електронно-діркових пар і основні характеристики діода дуже подібні до характеристик р-і-n-фотодіода
3.  $h\nu > E_g$  і  $V > V_B$ , (рис. 5в). Діод може працювати як лавинний фотодіод

Фотодіоди з бар'єром Шотткі особливо ефективні у видимій та ультрафіолетовій частині спектру

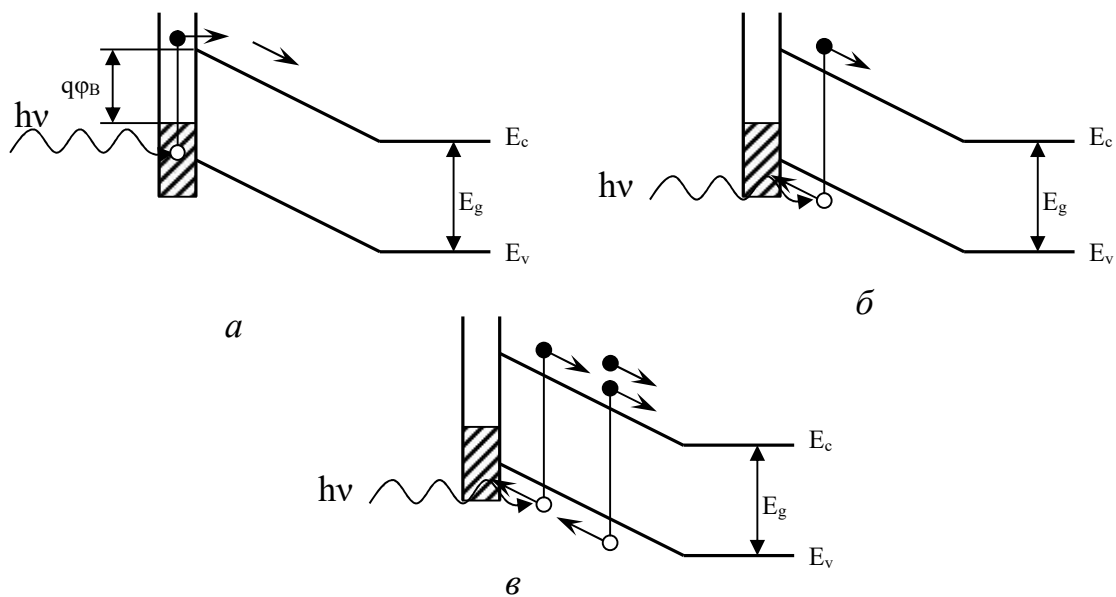


Рис. 5. Фотоемісія електронів з металу в напівпровідник

#### 1.2.4. Гетерофотодіоди

У конструкції будь-якого гетерофотодіода виділяються, насамперед, дві області: «широкозонне вікно» і активний фоточутливий шар. Широкозонне вікно без утрат пропускає випромінювання до активної області й у той же час є контактним шаром з малим послідовним опором. Процеси в активній області — поглинання випромінювання, збір згенерованих носіїв заряду — у значній мірі протікають так само, як і в кремнієвій р-і-n-структурі. Важлива відмінність полягає в тому, що вибором відповідного напівпровідникового з'єднання фоточутливого шару вдається забезпечити повне поглинання випромінювання (у тому числі й у ІЧ-області) при товщині цього шару порядку 1 мкм. Звідси поєднання високої швидкодії і високої фоточутливості при малих напругах живлення, що для Si р-і-n структур у довгохвильовій області принципово недосяжно: для повного поглинання випромінювання з  $\lambda \approx 1,06$  мкм товщина  $i$  повинна складати близько 300 мкм, а робоча напруга — сотні вольт. Таким чином, гетеро фотодіоди певною мірою є еквівалентом кремнієвих р-і-n-діодів у довгохвильовій області, хоча їхня значимість цим не вичерпується.

Свобода вибору матеріалу обумовлює і можливість досягнення підвищених значень фото-ерс (наприклад,  $U_{xx} = 0,8 \dots 1,1$  В у GaAlAs-структур), високого значення КПД перетворення (до 90%); менших, ніж у кремнії, темнових струмів і шумів, розширення температурного діапазону, підвищення стійкості до впливу проникаючої радіації.

Найважливішою перевагою гетерофотодіодів є їх фізична і технологічна сумісність із пристроями інтегральної оптики. Безсумнівно корисним може виявитися те, що вони можуть бути виготовлені на одному кристалі з випромінювачем і мікросхемою, тобто відкривається можливість створення універсальних монолітних

оптоелектронних елементів дуплексного зв'язку. Гетерофотодіоди значно складніші у виготовленні, ніж кремнієві, однак наявні технологічні труднощі поступово долаються. Основні матеріали гетерофотодіодів — GaAlAs для  $\lambda \approx 0,85$  мкм і InGaAs, InGaP для  $\lambda \approx 1,3 \dots 1,55$  мкм. Гетерофотодіоди працюють і в режимі лавинного множення, причому завдяки малій товщині активної області, робоча напруга може складати десятки вольтів. Перешкодою на шляху їхнього розвитку є та обставина, що практично для всіх з'єднань  $A^3B^5$  коефіцієнти розмноження електронів і дірок приблизно однакові ( $a \approx a_+$ ), а це веде до підвищеного рівня шумів. Виключення складає GaSb, однак цей матеріал досі характеризується дуже низькою якістю. Тому значний розвиток лавинних гетерофотодіодів малоімовірно, їхньою альтернативою є інтегровані структури, у яких на одному кристалі напівпровідника  $A^3B^5$  об'єднані гетерофотодіод і МДН-транзистор. Швидкодія таких структур може бути менше 0,1 нс при внутрішньому підсиленні близько  $10^2$ .

### 1.2.5. Лавинний фотодіод

**Лавинний фотодіод** це фотодіод, призначений для використання в режимі лавинного множення фотоструму. Практично, на фотодіод подають зворотну напругу, яка близька до напруги лавинного пробоя. Фотоносії заряду, що генеруються в базі, дифундуючи або дрейфуючи, досягають області сильного поля, у якій відбувається їхнє лавинне розмноження. Іншими словами, у ЛФД мається «внутрішнє» підсилення, а оскільки лавина розвивається дуже швидко, це посилення не супроводжується зниженням швидкодії.

Виникає, однак, питання, для чого необхідно це внутрішнє підсилення, якщо ЛФД так само, як і *p-i-n*-фотодіод, підключається до електронної схеми, а її підсилення може бути скільки завгодно великим. Чому недостатньо практично ідеального *p-i-n*-фотодіода, квантова ефективність якого близька до 100%, а шуми дуже малі? Справа в тому, що шуми вхідних каскадів підсилювачів фотосигналів зазвичай на кілька порядків перевершують шуми якісного *p-i-n*-фотодіода. Тому навіть при оптимальному сполученні з електронною схемою реалізувати всі можливості *p-i-n*-фотодіода не вдається, його дуже низький поріг чутливості залишається «річчю в собі». Введення внутрішнього підсилення призводить до зростання співвідношення сигнал/шум за умови, що підсилений шум фотоприймача залишається менше шумів вхідного каскаду підсилювача. Іншими словами, ЛФД мають перевагу перед *p-i-n*-фотодіодами в умовах прийому слабких, мінімально помітних сигналів.

Для кремнієвого ЛФД оптимальної є *n-p-i-p*-структура (рис. 6). Ця структура, по суті, представляє гібрид *p-i-n*-фотодіода і лавинного *p-p*-діода.

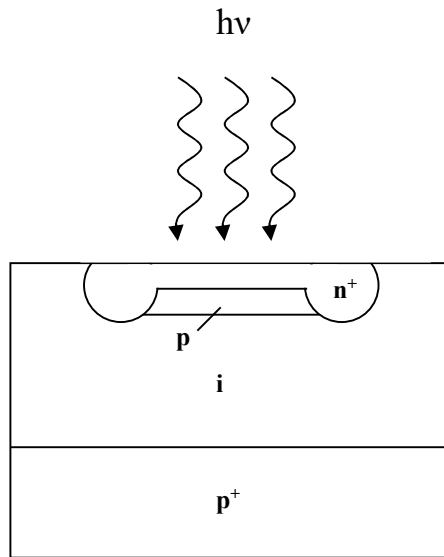


Рис.6. Структура лавинного фотодіода

На рис. 6 n-p-діод утворений двома верхніми шарами, а р-і-n-діод — верхнім n<sup>+</sup>-шаром, р<sup>+</sup>-підкладкою й розташованим між ними р-і -елементом, що і трактується в даному випадку як і-шар.

При робочих напругах область просторового заряду (ОПЗ) поширюється на всю р-і-базу, при цьому в широкій і-області напруженість електричного поля майже постійна і не дуже велика, а у вузькій р-області різко змінюється й у максимумі досягає значень, достатніх для виникнення і підтримки лавинного розмноження (рис.7).

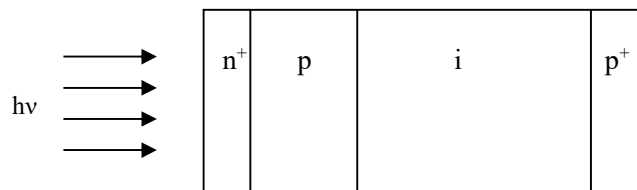


Рис. 7. Геометрична модель лавинного фотодіода

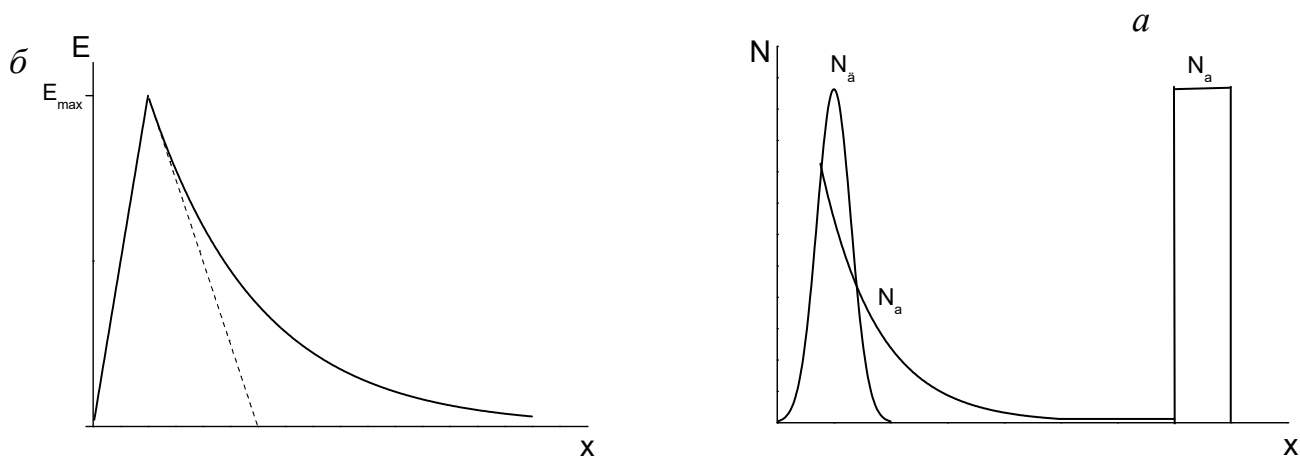


Рис. 8. Розподіл електричного поля (а) та домішок (б) у лавинному фотодіоді.

Під дією типового для оптоелектроніки ближнього ІЧ-випромінювання основна

частка квантів поглинається в і-області; фотоносії заряду, що утворюються, швидко з неї витягаються; електрони, що ввійшли в р-область, при досягненні зони лавинно розмножуються. Дана структура вигідно відрізняється від р-п-ЛФД підвищеним квантовим виходом, а від стандартного р-і-п-ЛФД — меншою робочою напругою.

Додаткова перевага п-р-і-р-структури полягає в меншій чутливості коефіцієнта множення до нестабільності і пульсацій зовнішньої напруги в порівнянні з р-п-ЛФД. Це обумовлено стабілізуючою дією широкого і-шару, що у значній мірі згладжує коливання напруги.

Стандартний спосіб виготовлення п-р-і-р-ЛФД полягає в наступному. Спочатку методом зворотної епітаксії створюють і-р<sup>+</sup>-основу необхідних розмірів, потім у і-область імплантують акцепторні і донорні домішки і здійснюють їхню високотемпературну дифузійну розгонку. Застосовуються звичайні для подібних приладів заходи, що виключають виникнення мікроплазм, які порушують «нормальний» розвиток лавини: створення охоронного кільця для усунення поверхневих ефектів, використання кремнію підвищеної однорідності і т.п.

Порівняння ЛФД із р-і-п-фотодіодом показує, що для ЛФД характерний ряд істотних недоліків:

- складність, унікальність виготовлення, висока вартість;
- високі робочі напруги, значні втрати потужності; робота лише в режимі підсилення малих сигналів і, як наслідок, непридатність для вбудовування в мікросхеми;
- необхідність твердої стабілізації робочої напруги і температури, що ускладнює широке використання цих приладів;
- відсутність конструкцій матричного типу на основі ЛФД, відсутність перспективи створення таких конструкцій, що робить ЛФД непридатними для використання в багатоканальних пристроях обробки інформації.

Водночас унікальне поєднання значного підсилення і високої швидкодії з прийнятним рівнем шумів обумовлює конкурентоздатність лавинних фотодіодів, особливо при їхньому використанні в такому найважливішому напрямку оптоелектроніки, як волоконно-оптичні лінії зв'язку.

### 1.2.6. МДН-фотодіод

Фоточутлива МДН-структура, використовується в різних електричних режимах.

Фотодіодні режими роботи МДН-структури також виявляються в декількох формах. Фотогенерація і поділ електронів і дірок вбудованим полем приповерхньої збідненої області викликає фотовольтаїчний ефект. Наведена фото-ерс, як і у випадку вентильного режиму звичайного фотодіода, служить вхідним сигналом для відповідної електронної схеми; відмінність полягає в тому, що, оскільки внутрішній опір МДН-фотодіода нескінченний, вхідний опір схеми також повинний бути великим. Звичайно використовуються схеми, що виготовляються за МДН-технологією.

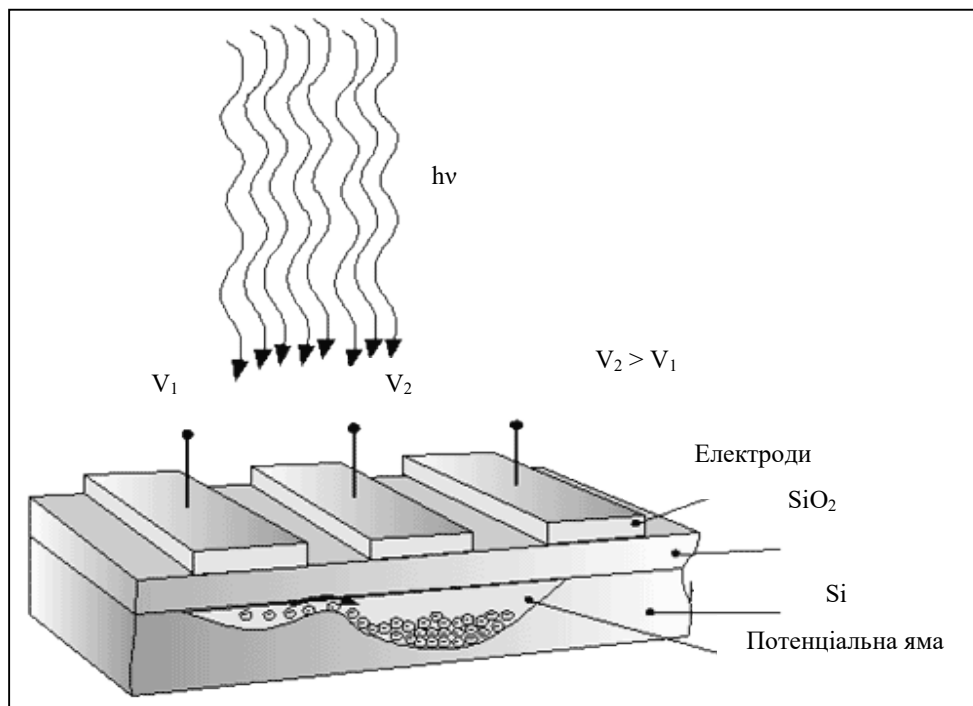
Той же ефект фотогенерації носіїв заряду виявляється й іншим способом, а саме в

зміні ширини області просторового заряду і відповідно ємності структури, тобто у формі фотоємнісного ефекту. МДН-структура, що працює в режимі фотоварикапа, цікава тим, що зручно вбудовується в популярні перетворювачі світло — частота, а також характеризується мінімальним рівнем власних шумів, як і будь-яка майже ідеальна реактивність, тому що в цьому режимі відсутні основні джерела шуму — темновий струм і фотострум.

Спеціальні МДН-структури з дуже тонким «тунельно-прозорим» діелектриком пропускають електричний струм і за властивостями близькі до фотодіодів з бар'єром Шоткі. Якщо діелектрик непрозорий для носіїв заряду, то фотострум також може протікати через структуру, але лише протягом часу, необхідного для встановлення нового рівноважного стану. Іншими словами, при роботі в імпульсному динамічному режимі МДН-фотодіод генерує токові сигнали точно так само, як будь-який інший фотодіод. Концепція динамічного режиму породила і ще більш своєрідний МДНДМ-фотодіод, у якому фотоносії заряду просторово розводяться під дією прикладеної напруги, але з кристала не виходять, а можуть лише рекомбінувати. Це дозволяє одержати значне посилення фотоструму подібно до того, як це відбувається у фоторезисторах.

Нарешті, МДН-структура може працювати в динамічному режимі лавинного множення фотоструму: зовнішня напруга подається у вигляді прямокутного імпульсу, а оптичний сигнал, що реєструється, надходить лише під час дії імпульсу. Принципова відмінність від звичайних ЛФД полягає в самостабілізації розвитку лавини по всій площі fotocутливої поверхні. Відомо, що якщо підвищувати напругу, усе більше наближаючи до  $U_{проб}$ , то стають істотними мікроплазмові явища, що приводять до того, що пробій локалізується в окремих випадкових точках площини  $p-n$  переходу. У МДН-структурі при виникненні мікроплазми і збільшенні струму напруга перерозподіляється так, що велика його частина починає падати на діелектрику — це утримує від стягування лавини в окремі точки. Звідси випливають два важливих наслідки: можливість досягнення дуже високих значень коефіцієнта множення (до  $M \approx 10^5$ , у звичайних ЛФД  $M = 10^2 \dots 10^3$ ) і створення великих і однорідних fotocутливих площ (до декількох квадратних сантиметрів).

У деяких випадках МДН-фотодіод виступає як складова частина більш складного приладу. Одна з таких можливостей характерна для ФПЗЗ (рис. 9.), де випромінювання перетвориться в заряд неосновних носіїв заряду, що накопичується на границі розділу напівпровідник — діелектрик і при необхідності зчитується (переноситься уздовж поверхні) завдяки механізму зарядового зв'язку. Той же заряд модулює провідність приповерхньої області (МДН-канал), що веде до зміни вихідного сигналу МДН-транзистора або опори МДН-фоторезистора. Зарядовий обмін між напівпровідником і діелектриком викликає поляризацію діелектрика, що зберігається тривалий час і після припинення дії випромінювання. Відбувається «запам'ятовування» світлового сигналу, при оптичних або електричних впливах записану інформацію можна зчитувати.



*Рис 6. МДН-фоточутлива структура як елемент ПЗЗ матриці*

Параметри МДН-фотодіодів знаходяться в дуже тісній залежності від технологічної досконалості структури. Необхідно зазначити, що незважаючи на удавану зовнішню простоту, виготовити якісну МДН-структуру значно складніше, ніж р-n-перехід, тому що р-n-перехід створюється всередині монокристала, а в МДН-елементі матеріали взаємодіють структурно і хімічно різнорідні. Як правило, діелектрична плівка виходить не суцільна, не стехіометрична, містить ті або інші сторонні включення. Особливо небезпечні іони лужних металів, що мають помітну рухливість і викликають нестабільність параметрів. Подолання технологічних недосконалостей дозволить повною мірою використовувати всі потенційні переваги МДН-фотодіодів, які можна згрупувати в такий спосіб:

- + функціональна широта, що виявляється в тому, що еквівалентом оптичної інформації в них можуть виступати електричний заряд, зміна провідності каналу, поляризація діелектрика, фото-ерс, фотоємність, постійний або імпульсний фотострум;
- + конструктивно-технологічна гнучкість, тобто можливість варіювання гамою напівпровідників, діелектриків і металів, «низькотемпературність» більшості процесів, використання монокристалічних планарних і тонкоплівкових структур;
- + високі значення визначальних фотоелектричних параметрів, можливість зміни їх у широкому діапазоні: МДН - фотодіоди можуть працювати й у короткохвильовій області (як фотодіоди з бар'єром Шотткі), і в довгохвильовій (як р-i-n-структури);

наявність діелектрика дозволяє одержувати мінімальні темнові струми (і, як наслідок, малі шуми) і т.п.;

+ фізична, електрична, технологічна сумісність з біполярним і особливо з МДН-мікросхемами.

Остання обставина, як уже неодноразово підкреслювалося, особливо істотна при створенні оптоелектронних і мікроелектронних пристроїв високого ступеня інтеграції.

### 1.3. Процес дифузії

Для легування поверхні напівпровідникових пластин при виготовленні напівпровідникових пристроїв, інтегральних схем використовують дифузію та іонне легування. Дифузія є методом легування, що застосовується найбільш широко.

Дифузія – це процес переносу домішок з області з високою концентрацією в область з низькою концентрацією, стимульований високою температурою.

Атоми електрично активних домішок проходять через поверхню напівпровідникового матеріалу, дифундують в ґратку кристала та формують області р- та n-типу електропровідності. Методом дифузії формують активні, пасивні елементи ІМС та ізоляцію. Найчастіше використовують локальну дифузію з застосуванням захисних масок на основі діелектричних плівок.

Можливі чотири механізми дифузії: вакансійний, міжвузловий, естафетний та краудіонний.

Вакансійний механізм – зумовлений присутністю в монокристалах точкових дефектів та міжвузлових атомів. При підвищенні температури атоми в вузлах кристалічної ґратки коливаються поблизу положення рівноваги. Час від часу вони отримують енергію, достатню для того, щоб вийти з вузла та стають міжвузловими. В ґратці з'являється вакансія. Сусідній атом, будь то атом домішки або власний атом напівпровідникового матеріалу, може мігрувати на місце цієї вакансії. Якщо мігруючий атом є власним, то відбувається процес самодифузії, а якщо домішковим – домішкова дифузія.

При міжвузловому механізмі атом переходить із одного положення в інше, не потрапляє при цьому в вузли кристалічної ґратки. Таким чином здійснюється пряме переміщення атомів по міжвузлях. Такий механізм найбільше можливий для домішок, атоми котрих мають малі розміри. Коли в процесі переміщення міжвузлові атоми витісняють атом із вузла ґратки та заміщують його, а витіснений атом стає міжвузловим, то такий механізм стає естафетним. Якщо міжвузловий атом витісняє атом, який знаходиться в вузлі та зміщує його на період ґратки, то такий механізм дифузії називається краудіонним.

Дифузію домішок для формування р-n переходу можна отримати за двох умов: постійній поверхневій концентрації (дифузії з необмеженого джерела) та постійного числа легуючих атомів (дифузія з обмеженого джерела). В першому випадку домішкові атоми дифундують з джерела, нанесеного на поверхню кремнієвої підкладки. Таке джерело підтримує постійну поверхневу концентрацію під час всього процесу дифузії.



Дифузія з іонно-імплантованих шарів може бути прикладом другого випадку.

Дифузія з необмеженого джерела описується рівнянням

$$C(x,t) = C_s \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right], \quad (6)$$

де  $C_s$  [см<sup>-2</sup>] – постійна поверхнева концентрація;

$D$  [см<sup>2</sup>/с] – постійний коефіцієнт дифузії;

$X$  [см]- відстань по осі координат з урахуванням, що  $x=0$  знаходиться на поверхні кремнію;

$t$  [с] – час дифузії;

$\operatorname{erfc}$  – додаткова функція помилок.

Глибина, на якій концентрація дифундуючих домішок дорівнює концентрації первинної домішки в основі, називається металургійним переходом.

Дифузія з обмеженого джерела описується рівнянням виду

$$C(x,t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (7)$$

яке називають гаусовим розподілом, а умову проведення дифузії відносять до дифузії з попереднім осадженням. Експериментально визначені коефіцієнти дифузії в діапазоні використаних для дифузії температур часто можуть бути записані у вигляді

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (8)$$

де  $D_0$  [см<sup>2</sup>/с] – константа дифузії;

$E$  [eV] – енергія активації;

$T$  [K] – температура;

$k$  [eV·K] – постійна Больцмана.

Енергія активації пов'язана з енергіями, необхідними для руху та енергіями потрібними для формування дефектно-домішкових комплексів. В металах і для деяких елементів в кремнії у випадку простої вакансійної моделі дифузії величина  $E$  знаходиться в інтервалі 0,6...1,2 eV.

Коли концентрації домішки з врахуванням рівня легування підкладки та концентрації дифузанта перевищують власну  $n_i(T)$ , кремній розглядається як домішковий напівпровідник та коефіцієнт дифузії вважається невласним коефіцієнтом дифузії.

Результати процесу дифузії можна проконтролювати простими вимірами наступних параметрів: глибини р-п –переходу та поверхневого опору дифузійного шару. Глибину р-п–переходу звичайно визначають хімічним забарвленням відшліфованого під невеликим кутом зразка (косий шліф кут 1-5° або куля-шліф) у суміші 10 мл плавикової кислоти та 100 мл води. Якщо зразок занурити в таку суміш та витримати на яскравому світлі 1-2 хвилини, то область р-типу провідності буде виглядати темніше у порівнянні з областю n-типу провідності.

Величину поверхневого опору дифузійного шару можна виміряти чотирьохзондовим методом.

Середня величина поверхневого опору дифузійного шару пов'язана з глибиною р-п –переходу  $X_j$ ; рухомістю носіїв заряду  $\mu$  та розподілом домішки по глибині дифузійного шару  $C(x)$  наступним чином:

$$\rho_s = \frac{1}{q \int_0^{x_j} \mu C(x) dx} \quad (9)$$

Для даного дифузійного профілю середня величина питомого опору однозначно пов'язана з поверхневою концентрацією дифузійного шару та рівнем легування підкладки при передбаченому дифузійному профілі. При високій концентрації домішки та малій глибині дифузії неможливо уявити дифузійний профіль простими функціями. Оскільки виміри глибини р-п –переходу та поверхневого опору достатньо прості та несуть важливу інформацію про дифузійний шар без використання складних та трудомістких способів вимірювання профілю розподілу, вони, за звичай, використовуються для контролю дифузійного процесу.

В технології виготовлення інтегральних мікросхем (ІМС) процеси дифузії займають дуже важливе місце. Процеси дифузії використовують для створення базових та емітерних областей та резисторів в біполярній технології виготовлення напівпровідникових пристроїв, для створення областей витоку та стоку в МДН-технологіях та для легування полікремнію.

Легуючі атоми в дуже широкому діапазоні концентрацій можуть бути введені в кремнієві підкладки шляхом:

- дифузії із хімічного джерела в газовій формі при високих температурах;
- дифузії із легуваних окислів;
- дифузії із іонно-імплантованих шарів та відпалювання.

Кінцева мета дослідження процесу дифузії – можливість розрахунковим шляхом визначити електричні характеристики напівпровідникового пристрою на основі технологічних параметрів процесу.

Фосфор використовується не тільки для формування емітерних та базових областей біполярних транзисторів, але й для гетерування швидкодіючих домішок, таких як мідь та золото. Ці домішки висаджуються на дефектах кристалічної структури, призводять до збільшення струмів витоку зворотно зміщених р-п переходів. Тому фосфор неможливо замінити в технології ІМС. Однак, р-п транзистори з емітерами, отриманими дифузією арсенію, мають більш високий коефіцієнт підсилення при низьких рівнях струму та кращу відтвореність ширини базової області у порівнянні з транзисторами, емітери яких були отримані дифузією фосфору. Тому в технології ІМС використання фосфору в якості активного легуючого елементу в мілких р-п переходах з малими лінійними розмірами в низькотемпературних процесах обмежено використанням його для легування базових областей р-п-р – транзисторів та для формування гетерів. Для створення областей витоку та стоку п – канальних МДН – транзисторів частіш за все використовують арсеній.

Характерний дифузійний профіль легування фосфором можна розділити на 3 області: область високої концентрації, яка переходить в так звану область “перегину дифузійного профілю” та область низької концентрації.

Джерела дифузії фосфору: газоподібні дифузанти, які подають із балону та перед входом в реактор змішують з азотом та киснем. В зоні реакції формується оксид легуючого елементу, а на поверхні кремнієвих пластин виділяється елементарна домішка.

Наприклад, процес дифузії фосфору супроводжується реакціями:

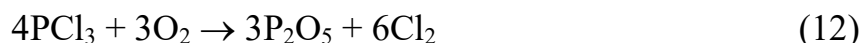
В трубі:



На поверхні кремнію:



Пари рідких дифузантів із дозатора розбавляють газом-носієм, а також формуються оксиди відповідних елементів, наприклад:



Тверді планарні джерела призначені для дифузії фосфору в кремнієві пластини. Ці джерела представляють собою термостійкі диски зі спеченим з обох сторін дифузантом на основі матеріалу, який містить фосфор. П'ятиоксид фосфору виділяється твердим джерелом, дифундує до поверхні кремнію та вступає у взаємодію з нею з формуванням фосфорсилікатного скла. З цієї поверхні відбувається дифузія домішки у глибину пластини.

У порівнянні з рідкими та газоподібними джерелами, застосування твердих джерел має ряд переваг: підвищення в 3-5 рази однорідності та відновлюваності дози легування, покращення електричних параметрів елементів, зниження токсичності процесів та покращення екологічних показників, підвищення виробництва в 1,5 - 2 рази, зручність застосування.

Параметри напівпровідникового пристрою визначаються значенням поверхневої концентрації домішки, глибини p-n переходу та профілю розподілу домішки.

## 1. 4. Процес фотолітографії

При літографічних процесах на поверхні підкладки формують шар резистивного стійкого до наступних технологічних агресивних взаємодій матеріалу, який під впливом опромінення визначеної довжини хвилі незворотно змінює свої властивості, втративши стійкість до спеціальних сумішей – проявників. Цей резистивний шар локально опромінюють за допомогою шаблону. В залежності від довжини хвилі застосованого опромінення розрізняють оптичну, рентгенівську та електронну літографію.

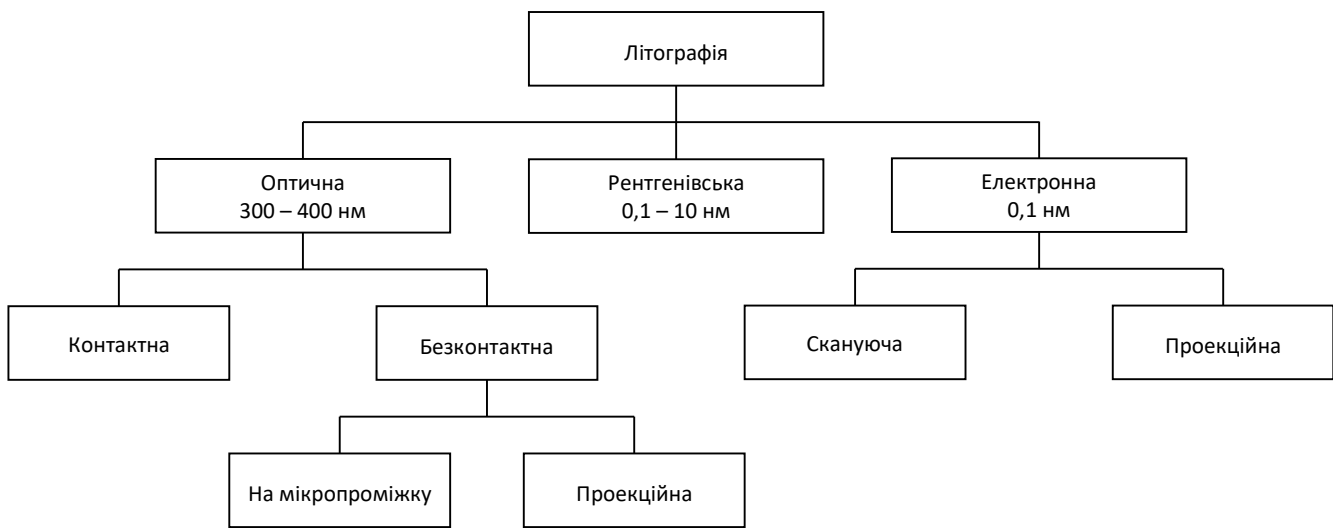


Рис. 9. Класифікація методів літографії

Оптична літографія (фотолітографія) відповідно до способу виконання (експонування) може бути контактною або безконтактною (фотолітографія на мікропроміжку та проекційна фотолітографія, відповідно).

У виробництві сучасних мікросхем фотолітографія – універсальний технологічний процес, що дозволяє з великою точністю та повторюваністю виконувати складні рисунки з розмірами елементів до одиниць мікрона на різноманітних матеріалах.

Зазвичай, за допомогою фотолітографії виготовляють фотошаблони – інструменти для реалізації власне процесу фотолітографії.

Основою процесу фотолітографії є фотохімічні реакції, котрі протікають у світлочутливих матеріалах (фоторезистах) під дією опромінення, до якого матеріал фоторезистивного шару є чутливим та котре викликає необхідні зміни властивостей матеріалу.

Фотохімічні реакції підлягають наступним основним законам:

- закон Грогуса-Дреппера визначає, що будь-яка фотохімічна зміна може призвести тільки поглинання опромінення;
- закон Ейнштейна-Штарка визначає, що поглинений квант світла здатен активізувати тільки одну молекулу.

Можливість протікання фотохімічної реакції залежить від енергії збудження молекул. У полімерах енергія зв'язку молекул знаходиться в межах 40 - 100 ккал/моль, що відповідає ультрафіолетовій області спектру. Кожний поглинений квант в залежності від його енергії переходить в електронно-збуджений стан або розриває на вільні радикали тільки одну вільну молекулу в фоторезистивному шарі.

Локальні області зруйнованого фоторезисту, котрі формуються при опроміненні, на відміну від неопромінених областей стають гідрофільними та виводяться в проявниках з лужними властивостями.

Фоторезисти представляють собою складні полімерні композиції, в складі яких є фоточутливі та плівкоформуєчі компоненти, розчинники та спеціальні домішки. Останні вводяться для покращення умов плівкоутворення (розріджувачі), для зміни фоточутливості (сенсibilізатори), для покращення адгезії фоторезистивного шару до підкладок, стійкості до дії кислот, лугів, високих температур тощо.

Розчинники визначають стабільність властивостей готових фоторезистів, впливають на процес нанесення та наступне висихання фоторезистивного шару.

Тип фоторезисту обирають у залежності від конкретного використання. Позитивний фоторезист дозволяє отримати менші розміри елементів та чіткіші межі рисунку. Негативні фоторезисти стійкіші в процесах, пов'язаних з електролітичним осадженням металів та з глибоким травленням. Фоточутливість характеризує здатність фоторезисту незворотно змінювати свою стійкість до проявника під дією опромінення.

Реакції, що протікають на темновій стадії, призводять до структурування (зшивки) або, навпаки, до деструкції (руйнування) молекулярних ланцюжків полімеру. В результаті цього стійкість опромінених областей фоторезистивного шару до дії проявника збільшується або, навпаки, зменшується. Фоторезисти, локальні області яких після дії опромінення за рахунок фотодеструкції виводяться в проявниках, а неопромінені – залишаються на підкладці та формують фоторезистивну контактну маску, називаються **позитивними** (рис. 10 а)

Фоторезисти, локальні області яких під дією опромінення в результаті фотоструктурування робляться стійкими до дії проявника та на відміну від неопромінених залишаються на підкладці, називаються **негативними** (рис 10 б).

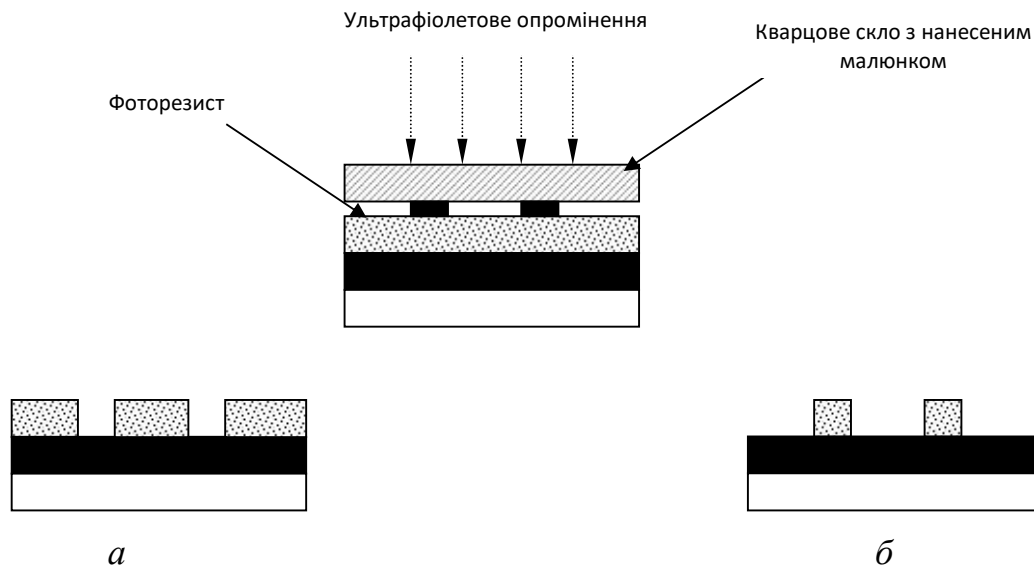


Рис. 10. Формування топології малюнку в випадку позитивного (а) та негативного (б) фоторезистів.

Принциповим фізичним фактором, який обмежує роздільну здатність оптичних систем експонування, є ефекти дифракції світла. Дифракція призводить до формування ореолів на краях ліній та втраті різкості зображення. Теоретично можливо досягти мінімальну ширину лінії  $L_{\min}$  малюнку в залежності від довжини хвилі  $\lambda$  опромінення, яке використовується для експонування. Відповідно до критерію Релея розраховується  $L_{\min}$ :

$$L_{\min} = \frac{0,61 \cdot \pi}{n \cdot \sin\left(\frac{\lambda}{2}\right)} \quad (14)$$

де  $n$  – показник заломлення середовища між об'єктивом та зображенням;  $\pi$  – апертурний кут виходу (кут між крайніми променями кінцевого пучку світла, який виходить із зіниці об'єктиву в сторону зображення). В реальних випадках  $n=1$ ;  $\sin(\lambda/2)=0,495$ ; для  $\pi=400$  нм;  $L_{\min}=0,26$  мкм та для  $\pi=300$  нм;  $L_{\min}=0,2$  мкм. Це теоретичне обмеження оптичної літографії. На практиці воно не досягається. Об'єктиви мають суттєві аберації (викривлення зображень). Малюнки топологічних шарів мікросхем представляють собою складні поєднання елементів, дифракційні картини яких можуть частково накладатись одна на одну, і в самому фотолітографічному процесі привносяться дефекти. Фоточутливість оцінюють величиною  $S$ , яка зворотно пропорційна експозиції  $H$ , та якої достатньо для структурування або деструкції на всю товщину фоторезисту та відповідної максимальної швидкості проявлення зображення:

$$S = \frac{1}{H} = \frac{1}{E \cdot t} \quad (15)$$

де  $E$  – опроміненість,  $t$  – час експозиції.

Фоточутливість визначає продуктивність процесу фотолітографії. В залежності від дії довжини хвилі опромінення, яке поглинається даним фоторезистом, відрізняють інтегральну та спектральну фоточутливість. Роздільна здатність фоторезисту – максимальне число ліній однакової ширини, які розділені проміжками, рівними по ширині лінії, та яке можна отримати в фоторезистивному шарі на довжині 1 мкм після проявлення малюнку:

$$R = \frac{1000}{2L} \quad (16)$$

де  $L$  –ширина реально переданої лінії.

Стійкість до дії агресивних факторів визначається стійкістю самого фоторезисту, однорідністю та бездефектністю нанесеного фоторезистивного шару. Поверхневий натяг фоторезисту визначає змочування ним поверхні підкладки та суттєво впливає на адгезійний зв'язок фоторезистивного шару з підкладкою.

У зв'язку з удосконаленням технології отримання конфігурації елементів інтегральних мікросхем, застосовують методи літографії, які використовують для експонування опромінення, яке має меншу довжину хвилі у порівнянні з – довжиною УФ випромінювання.

Основу методу *рентгенівської* літографії складає взаємодія рентгенівського опромінення з рентгенорезистами, яка призводить до зміни їхніх властивостей в сторону зменшення або збільшення стійкості до проявників. Для рентгенівської літографії використовують характеристичне опромінення з довжиною хвилі 0,1-10 нм. Рентгенівські промені поглинаються цілими молекулами, та при цьому відбувається вибивання електронів з внутрішніх оболонок атомів рентгенорезисту. Електрони, які стали вільними, взаємодіють з полімером та відіграють переважну роль в хімічних перетвореннях руйнування або зшивання молекул. Порядок технологічних операцій отримання зображення той же, що й для звичайної *контактної* літографії (рис. 11).

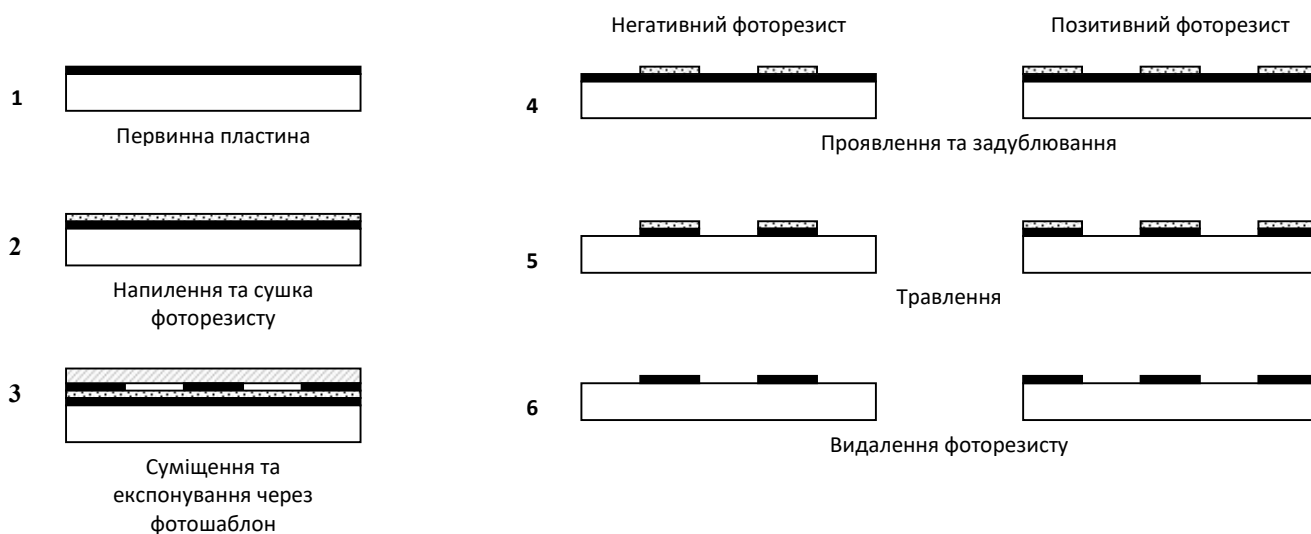


Рис. 11. Послідовність процесу фотолітографії.

**Електронолітографія**, незважаючи на складність обладнання у порівнянні з оптичним та рентгенівським, є легко автоматизованим технологічним процесом. Електронно-променеве експонування виконується в вакуумних установках та ґрунтується на нетермічній взаємодії електронів з електронорезистом. Електронне бомбардування викликає збудження та іонізацію молекул електронорезисту.

Структурування або деструкція відбуваються повністю, якщо енергія падаючих електронів достатня, для того щоб величина вільного пробігу перевищила товщину шару електронорезисту. Для електронно-променевого експонування використовують установки з прискорюючою напругою 10 – 100 кВ, що відповідає довжині хвилі електронів 100 – 50 нм. На практиці за допомогою електронолітографії отримані зображення з розмірами елементів 0.1 – 0.2 мкм.

На цей час застосовуються два методи електронолітографії:

- обробка сфокусованим одиничним променем (скануюча електронолітографія);
- електронна проекція всього зображення (проекційна електронолітографія).



## **2. Порядок виконання лабораторної роботи**

### **2.1. Технологічний маршрут виготовлення**

#### **1. Дифузія бору.**

Процес дифузії відбувається в дифузійній пічці за температури 900-950°C

#### **2. Травлення плівки боро-силікатного скла**

Відбувається в розчині  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  1:10 протягом 3-5 хвилин до зникнення плівки окислу (визначається за ефектом гідрофобності кремнію). Після травлення промивають пластину в воді і виконують сушку на центрифугі.

#### **3. Визначення поверхневого опору чотирьохзондовим методом.**

#### **4. Нанесення плівки Ti-Ni.**

Нанесення плівки Ti-Ni виконується методом вакуумного електронно-променевого випаровування.

#### **5. Фотолітографія.**

Весь процес фотолітографії можна поділити на 3 основних етапи: формування на поверхні пластини фоторезистивного шару, формування фоторезистивної контактної маски, отримання елементів за допомогою резистивної маски.

На центрифугі на металізовану поверхню наносять фоторезист (оптимальна товщина фоторезистивного шару складає 0,5...1,5 мкм). Після цього виконують ІЧ-сушку пластини за температури  $T=60^\circ\text{C}$  протягом 4-5 хвилин. Під час сушки прибирається розчинник і в плівці фоторезисту відбувається складний релаксаційний процес щільної упаковки молекул, який зменшує внутрішнє напруження і збільшує адгезію сформованого щільного фоторезистивного шару до пластини.

Далі проводять суміщення і експонування за допомогою установки експонування і відповідного фотошаблону. Після цього виконується процес проявлення – видалення зайвих в фоторезистивному шарі частин відповідно до локального освітлення під час експонування. Проявлення проводять у водних розчинах лугу (0.3...0.5 %  $\text{KOH}$ , 1...2 %  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

Після проявлення пластину промивають, сушать на центрифугі і виконують процес термообробки-задублювання (друга сушка). Задублювання фоторезистивного шару виконується для відновлення набряклого малюнку та надання стійкості фоторезистивній масці від подальших агресивних впливів. Цей процес продовжується 15-30 хв при  $T=140-150^\circ\text{C}$ .

#### **6. Контроль зображення.**

Після термообробки проводиться контроль отриманого зображення за допомогою мікроскопу.

#### **7. Травлення плівки металу.**

Травлення плівки Ti-Ni відбувається в кислотних травниках враховуючи всі вимоги техніки безпеки при роботі з хімічними речовинами (працювати тільки під працюючою витяжкою в халаті та рукавичках). Після травлення промивають пластину в воді і виконують сушку на центрифугі.

#### **8. Скрайбування.**

## 2.2. Прилади й устаткування:

Піч дифузійна СДО 125/3-15.

Установка суміщення та експонування.

Центрифуга для нанесення фоторезисту.

Установка сушки.

Термошафи.

Фотошаблони.

Фоторезист, розчини для прояву, травлення, зняття фоторезисту.

Джерело живлення Б5-47

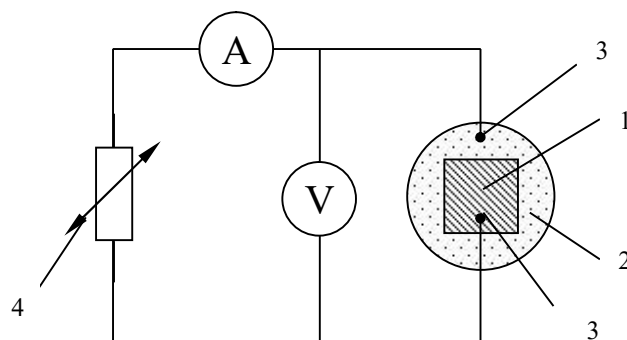
Цифровий вольтамперметр Б7-35

Джерело опромінення – вольфрамова лампа (джерело А).

## 2.3. Порядок виконання вимірювань

1. Зібрати схему вимірювання навантажувальних характеристик (рис 9).

*Рис. 9. Схема вимірювання навантажувальних характеристик*



*1 – фотоелемент (фотодіод); 2 – контактний стіл з охолодженням; 3 – голкові контакти; 4 – банк опорів.*

2. Підключити р-п фотоелемент до контактів.
3. Підключивши мультиметр безпосередньо до фотоелементу визначити струм короткого замикання та напругу холостого ходу фотоелементу.
4. Змінюючи опір банку опорів так щоб напруга змінювалась з кроком 50мВ від 0 до значення напруги холостого ходу зняти навантажувальну характеристику фотоелементу.
5. За допомогою штангенциркуля виміряти розміри фотоелемента та розрахувати площу.
6. Повторити пункти 2-5 для МДН – фотоелементу

## 2.4. Обробка результатів

1. Розрахувати щільність струму фотоелементів

$$j = \frac{I}{S} \quad (10)$$

2. Побудувати навантажувальні характеристики фотоелементів  $j(U)$ .
3. Розрахувати філ-фактор фотоелементів за формулою

$$FF = \frac{P_{\max}}{U_{xx} \cdot I_{\dot{e}\zeta}} \quad (11)$$

4. Розрахувати ККД фотоелементів за формулою

$$\eta = \frac{FF \cdot U_{xx} \cdot I_{\dot{e}\zeta}}{1000 \cdot S} \quad (12)$$

5. Написати висновки по роботі.

## Вимоги до звіту

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Порядок виконання роботи.
3. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
4. Висновки.

## Список літератури

1. Росадо Л. Физическая электроника и микроэлектроника. – М.: Высш. шк., 1991. – 351 с.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. – М. Мир, 1984.
3. Фрайден Дж. Современные датчики. Справочник. – М.: Техносфера, 2005. – 588 с.

### **Контрольні питання:**

1. У чому полягає внутрішній фотоефект?
2. Як визначається червона границя фотоефекту?
3. Які відмінності притаманні домішковому поглинанню?
4. Елементарний фотодіод і його основні параметри
5. Що таке квантова ефективність?
6. Переваги р-п фотодіодів
7. Особливості р-і-п фотодіодів
8. Діоди Шотткі та можливі режими їх роботи
9. Гетерофотодіоди
10. Лавинні фотодіоди, принцип роботи
11. Переваги та недоліки лавинних фотодіодів
12. Режими роботи МДН-фотодіодів
13. Фото ПЗЗ – пристрої
14. Переваги МДН-фотодіодів
15. Які фотодіоди забезпечують підсилення сигналу?
16. Механізми дифузії
17. Дифузія з обмеженого та необмеженого джерела
18. Чим визначається роздільна здатність фотолітографічного процесу?
19. Послідовність фотолітографічного процесу
20. Що таке позитивний та негативний фоторезист?

## Лабораторна робота №4

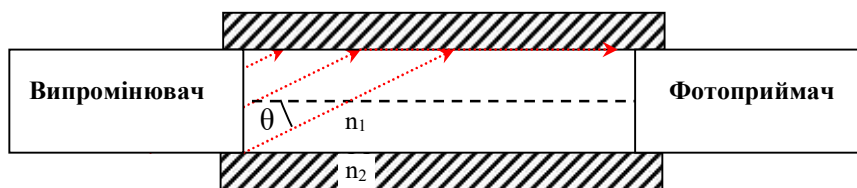
### Дослідження оптоволоконних сенсорів температури

**Мета роботи:** вивчити принцип дії пасивних амплітудних сенсорів температури; дослідити їх роботу в залежності від оптичного середовища.

#### 1. Теоретичні відомості

##### 1.1. Принцип роботи оптоволоконна. Види оптичних волокон, їх переваги та недоліки.

*Оптоволоконно* представляє собою тонкий (10 – 500 мкм) оптичний хвильовод, найчастіше кварцеву нитку, вміщену в полімерну оболонку (рис. 1).



*Рис.1. Загальний вигляд оптоволоконного хвильоводу*

Принцип дії оптоволоконна засновується на ефекті повного внутрішнього відбивання, яке відбувається за наступних умов:

$$n_1 > n_2$$

$$\theta = \arcsin \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (1)$$

Випромінювач і фотоприймач повинні бути узгоджені за інтенсивністю, чутливістю та спектральною характеристикою.

Оптичне волокно буває одного з двох типів:

- *одномодове* ( Ø 10 – 20 мкм), у якому поширюється тільки одна мода сигналу ( $V_{\text{фаз}} = \text{const}$ ):
  - + сигнал практично не зазнає змін;
  - складнощі з юстуванням.
- *багатомодове* ( Ø 20 – 500 мкм) – з передачею великої кількості (близько сотні) мод ( $V_{\text{фаз}} = \text{var}$ ):
  - + немає проблем з юстуванням;
  - змінюється фазова характеристика.

Конструктивно ці типи волокон розрізняються тільки діаметром сердечника.

*Багатомодові* волокна мають великий діаметр сердечника, що полегшує їхнє з'єднання один з одним. Але оскільки групова швидкість світла для кожної моди різна, то при передачі вузького світлового імпульсу відбувається збільшення дисперсії. У порівнянні з *багатомодовими*, у *одномодових* волокон переваги і недоліки міняються місцями: дисперсія зменшується, але малий діаметр сердечника значно ускладнює з'єднання волокон цього типу і введення в них світлового променя лазера.

Внаслідок цього *одномодові* оптичні волокна переважно застосовуються в лініях зв'язку, що вимагають високої швидкості передачі інформації, а *багатомодові* – в лініях зв'язку з порівняно невисокою швидкістю передачі інформації.

Хоча при використанні оптичних волокон для сенсорів вищевказані фактори теж мають місце, але через специфіку сенсорів роль цих факторів дещо інша. У сенсорах довжина світловодів значно менша ніж у лініях зв'язку, а тому фактор дисперсії не є настільки вагомим. Тому у сенсорній оптоелектроніці, за винятком сенсорів-інтерферометрів, використовуються *багатомодові* оптичні волокна. При використанні оптичних волокон для когерентних вимірів, коли з цих волокон формується інтерферометр, важливою перевагою *одномодових* волокон є можливість передачі інформації про фазу оптичної хвилі, що є неможливим за допомогою *багатомодових* волокон.

Основні переваги оптичних волокон:

- + широка смуга пропускання (декілька десятків терагерц);
- + малі втрати ( $\geq 0.154$  дБ/км);
- + малий діаметр ( $\leq 0.5$  мм);
- + мала маса ( $\sim 30$  г/км);
- + еластичність (мінімальний радіус вигину 2 мм);
- + механічна міцність (навантаження на розрив до 7 кг);
- + відсутність взаємної інтерференції;
- + безіндукційність;
- + вибухобезпечність;
- + висока електроізоляційна міцність (500 В/см);
- + висока корозійна стійкість

## 1.2. Волоконно-оптичні сенсори. Різновиди та принцип роботи.

У волоконно-оптичних сенсорах оптичне волокно може бути застосоване як лінія передачі (*пасивні волоконно-оптичні сенсори*), а може відігравати роль самого чутливого елемента сенсора (*активні волоконно-оптичні сенсори*). В останньому випадку використовується чутливість волокна до електричного поля (ефект Керра), магнітного поля (ефект Фарадея), до вібрації, температури, тиску, деформаціям (наприклад, до вигину). Багато з цих ефектів в оптичних системах зв'язку оцінюються як недоліки, у сенсорах же їхня поява вважається перевагою.

Принцип роботи оптоволоконних сенсорів ґрунтується на зміні параметрів світлових хвиль під дією факторів, що вимірюються.

Параметри світлової хвилі можемо визначити за наступною формулою:

$$\vec{E} = \vec{E}_0(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

де  $E_0$  – амплітуда,  $\vec{E}_0$  – вектор поляризації,  $\omega$  – частота,  $\varphi$  – фазовий зсув.

Відповідно існує 4 типи волоконно-оптичних сенсорів

- амплітудні;

- частотні;
- фазові;
- поляризаційні.

Амплітудна модуляція випромінювання найзручніша для подальшої обробки вихідного сигналу оптичного сенсора оскільки схеми амплітудної модуляції не потребують додаткової схеми обробки вихідного сигналу сенсора, так як амплітудно-модульований сигнал безпосередньо реєструється за допомогою звичайного фотоприймача. Проте слід взяти до уваги й недолік амплітудної модуляції – залежність вихідного сигналу від потужності джерела випромінювання, яка в свою чергу може сильно залежати від температури оточуючого середовища (наприклад, для світлодіодів до 1,5 %/°C).

Переваги оптоволоконних сенсорів:

- + відсутність електричного потенціалу в зоні вимірювання;
- + висока стійкість до зовнішніх впливів, відсутність статичного заряду;
- + не вимагають «електроду порівняння». Опорна хвиля може розповсюджуватися одночасно з робочою
- + придатні для застосування *in-vivo*
- + можуть утворювати мультипараметричні сенсори

Недоліки:

- на покази може впливати зовнішня освітленість;
- сигнал залежить від кількості реагентів (інтенсивності впливу), що обмежує можливості мікромініатюризації.

### 1.2.1. Амплітудні сенсори температури

Сенсори з оптичним перетворювачем (рис.2) являють собою систему, яка вміщує оптичний матеріал, що перетворює зміни параметрів зовнішнього середовища в зміни параметрів світлового променя. Перетворювач розміщується між торцями передаючого і приймального оптичного волокна. Використовуються головним чином багатомодові волокна й пучки волокон.



Рис.2. Принципова схема пасивного оптоелектронного сенсора

Типова схема оптоволоконного сенсора не завжди є зручною для біомедичного застосування, в такому випадку застосовується схема «катеторного» типу (рис.3).

Також ця схема застосовується для сенсорів на ефекті флюоресценції та сенсорів на основі теплового випромінювання.

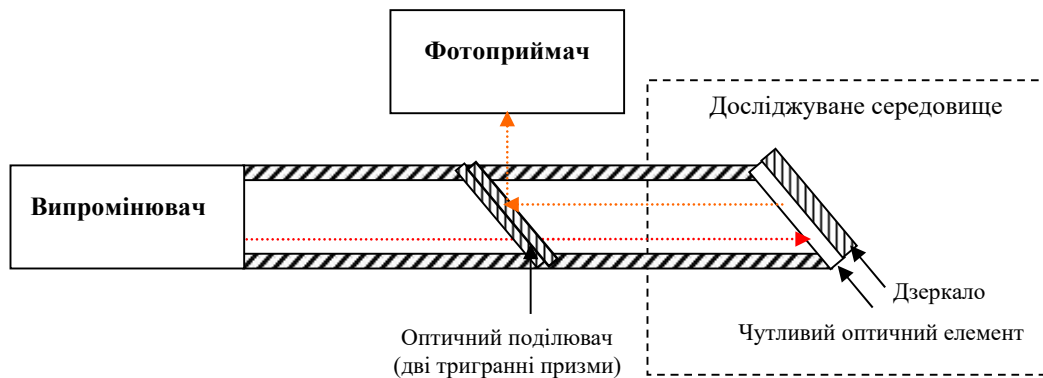


Рис.3. Принципова схема сенсора катеторного типу

#### 1.2.1.1. Сенсори на основі теплового випромінювання

Речовина за температури  $T > 0$  К внаслідок теплових коливань атомів і молекул виділяє енергію теплового випромінювання. Енергія теплового випромінювання  $W_\lambda$  на довжині хвилі  $\lambda$ , що випускається чорним тілом за температури  $T$ , виражається формулою Планка (в одиницях  $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ср}^{-3}$ )

$$W_\lambda = c_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \quad (3)$$

де  $c_1$  і  $c_2$  – постійні коефіцієнти.

Сумарна енергія випромінювання (у ваттах на квадратний метр) отримується шляхом інтегрування вищеприведеного виразу по всім довжинам хвиль:

$$W_t = \pi \int_0^\infty W_\lambda d\lambda = \sigma T^4, \quad (4)$$

де  $\sigma = 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}$  – постійна Стефана-Больцмана.

Між  $\lambda_m$  і  $T$  існує залежність:

$$\lambda_m T = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К} \quad (5)$$

Із формул (1) і (2) на фіксованій довжині  $\lambda_m$  або у діапазоні хвиль можна визначити температуру. Але енергія теплового випромінювання будь-якого тіла залежить від хімічного складу та стану поверхні тіла, тому, щоб відрізнити цю енергію від енергії випромінювання чорного тіла, вводиться коефіцієнт  $\epsilon$ , який характеризує випромінювальну здатність. Щоб зменшити похибку вимірювання, що виникла через нерівність  $\epsilon$  одиниці, звичайно користуються методом двох хвиль. При цьому вимірюється інтенсивність випромінювання на двох довжинах хвиль, що заходять у спектр випромінювання, і по їх співвідношенню визначається температура.

В залежності від діапазону вимірюваних температур вибираються світлові



детектори і оптичні волокна. Звичайно для температур вище 600 °С в якості детектора використовуються кремнієві елементи, а для температур нижче 600 °С – елементи на основі германію, з'єднання PbS тощо. Діапазон прозорості оптичного волокна з кварцового скла 0,4...2,0 мкм, тому область вимірюваних температур для волоконно-оптичного вимірювача випромінювання простирається приблизно від 400 до 2000 °С. При вимірюванні більш низьких температур необхідна розробка оптичних волокон, прозорих для інфрачервоних променів з довжиною хвилі 2 мкм і більше.

Перевага такого способу – можливість безконтактного вимірювання високих температур.

Одним із застосувань волоконно-оптичного сенсора температури на основі теплового випромінювання — спостереження за неперервним процесом лиття в чорній металургії. Світло, що випромінюється гарячою відливкою, сприймається термостійкими кварцовими стержнями світлового детектора, розташованими в ряд, і посиляється за допомогою волокон в твердій оболонці до вимірювального віконця. Тут проводиться сканування кожного волокна, зв'язаного зі світловим детектором, і далі сигнал обробляється за методом двох хвиль. Таким чином проводиться контроль та стеження за розподілом температури у виробі.

#### **1.2.1.2. Датчик на основі флуоресценції**

На торець оптичного волокна світлочутливої частини нанесено флуоресцентна речовина  $[(\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{O}_2\text{S}]$ . Флуоресцентне випромінювання, що виникає під дією ультрафіолетових променів, які проводяться оптичним волокном, приймаються цим же волокном. Для спектральних складових флуоресцентного випромінювання характерно змінення по кривій  $\beta$  (при  $\lambda=510$  нм), тобто сильна залежність від температури, і по кривій  $\alpha$  (при  $\lambda=630$  нм), тобто слабка залежність від температури, а температурний сигнал виявляється шляхом обчислення відношення відповідних значень інтенсивності  $\frac{\beta}{\alpha}$  (метод двох довжин хвиль). Область вимірювання таким температурним сенсором від – 50 °С до + 200 °С з похибкою  $\pm 0.1$  °С і часом відгуку не більш 1 с.

#### **1.2.1.3. Датчик на основі поглинання світла напівпровідником**

Напівпровідник має граничну довжину хвилі  $\lambda_k$  спектра оптичного поглинання, і для світла з більш короткою довжиною хвилі, ніж  $\lambda_k$ , поглинання підсилюється, причому по мірі росту температури гранична довжина хвилі  $\lambda_k$  зміщується в сторону більш довгих хвиль (приблизно 0,3 нм/К). Якщо напівпровідниковий кристал зажати між приймальним і передаючим оптичними волокнами і подати на нього промінь від джерела світла, що має спектр випромінювання у межах вказаної границі спектра поглинання, то інтенсивність світла, яка проходить через світлочутливу частину сенсора, з підвищенням температури буде падати. Таким чином, по вихідному сигналу детектора можна міряти температуру. Для зниження похибки вимірювання,

обумовленої коливаннями втрат в оптичних з'єднаннях, втрат передачі та іншими факторами, можна використатись двоохвильовим методом.

Для вимірювання температури найчастіше використовуються напівпровідникові матеріали зі структурою алмазу або сфалериту, які змінюють коефіцієнт поглинання з температурою за рахунок зміни ширини забороненої зони ( $\alpha$ -Si, SiO<sub>2</sub>, GaAs, GaN).

Термічне розширення кристалів із структурою алмазу і сфалериту при нагріванні означає, що збільшується середня відстань між атомами, а це, у свою чергу, призводить до зменшення ширини забороненої зони. При  $180 < T < 350$  К залежність  $E_g(T)$  стає лінійною. Відносно  $T = 300$  К цю закономірність, можна записати таким чином:

$$E_g(T) = E_g(300) + \gamma (T - 300) \quad (6)$$

де  $\gamma = -\frac{dE_g}{dT}$  – температурний коефіцієнт  $E_g(T)$ .

Значення зміни ширини забороненої зони, краю внутрішнього поглинання та  $\gamma$  для деяких напівпровідників наведені у таблиці:

| Параметр               | InSb                 | Ge                   | Si                   | GaAs                 | PbS                        | PbTe                       |
|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|
| $E_g(0)$ , еВ          | 0,23                 | 0,74                 | 1,17                 | 1,52                 | 0,286                      | 0,19                       |
| $\lambda_k(0)$ , мкм   | 5.39                 | 1.68                 | 1.06                 | 0.82                 | 4.34                       | 6.53                       |
| $E_g(300)$ , еВ        | 0,17                 | 0,66                 | 1,12                 | 1,42                 | 0,41                       | 0,31                       |
| $\lambda_k(300)$ , мкм | 7.30                 | 1.88                 | 1.11                 | 0.87                 | 3.03                       | 4.00                       |
| $\gamma$ , еВ/град     | $-2,9 \cdot 10^{-4}$ | $-3,9 \cdot 10^{-4}$ | $-2,4 \cdot 10^{-4}$ | $-4,3 \cdot 10^{-4}$ | $\approx +4 \cdot 10^{-4}$ | $\approx +4 \cdot 10^{-4}$ |

В загальному вигляді залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  від довжини хвилі має вигляд:

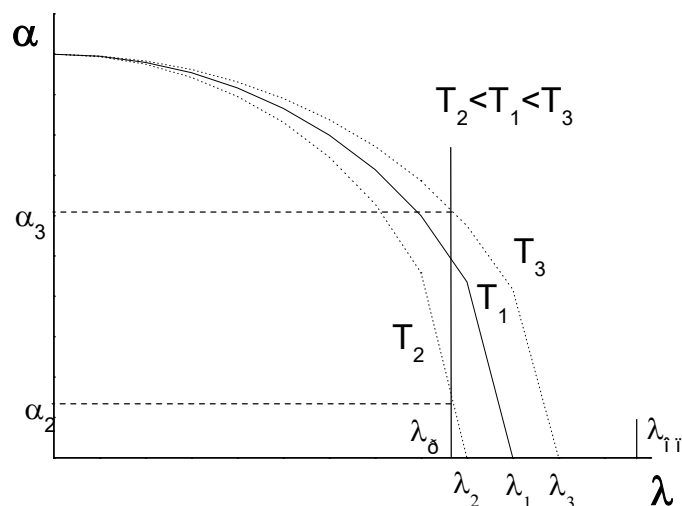


Рис.4. Спектр поглинання напівпровідника в залежності від температури

Для підвищення точності в сенсорі використовується двох хвильовий метод.

Робоча довжина хвилі  $\lambda_p$  вибирається поблизу краю внутрішнього поглинання напівпровідника в заданому діапазоні температур задля забезпечення максимальної зміни коефіцієнту поглинання  $\alpha$ . Опорна довжина хвилі вибирається в діапазоні довжин хвиль які не поглинаються напівпровідником.

Використовуючи в якості термочутливого матеріалу GaAs, в якості джерела робочого оптичного сигналу AlGaAs-світлодіод ( $\lambda_1 = 0.87$  мкм), а джерела опорного світла – InGaAsP-світлодіод ( $\lambda_2 = 1,3$  мкм), можна виміряти температуру в інтервалі 30...300 °C з похибкою  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  і часом відгуку близько 2 с. У даному приладі використовується багатомодове оптичне волокно з тефлоновою оболонкою.

Подібний датчик знайшов практичне використання для виміру температури проводів лінії електропередачі і температури обмотки високовольного трансформатора у робочому режимі.

## 2. Порядок виконання лабораторної роботи

### 2.1. Порядок виконання вимірювань

1. Зібрати дослідну установку (рис. 5.)

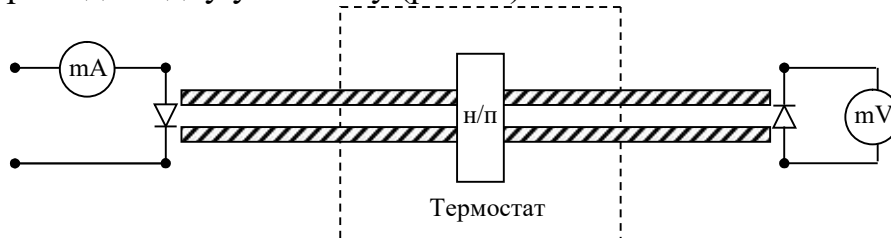


Рис. 5. Установка для дослідження оптоволоконного сенсора

2. Зняти передаточну характеристику (залежність фотоЕРС від струму через світлодіод) в діапазоні 0...100 мкА з кроком 10 мкА при відсутності оптичного середовища.
3. Встановити пластинку з напівпровідником в розрив між оптичними волокнами, перевірити правильність її встановлення за падінням фотоЕРС. Повторити п. 2. з оптичним середовищем
4. Встановити струм через світлодіод на рівні 100 мкА (задається викладачем).
5. Зняти залежність фотоЕРС від температури в діапазоні 20 - 80°C з кроком 5°C.

### 2.2. Обробка результатів

1. Побудувати передаточні характеристики волоконно-оптичного перетворювача з оптичним середовищем та без нього (залежності фотоЕРС від струму через світло діод)
2. Побудувати залежності вихідного сигналу (фотоЕРС) від температури при постійному значенні світлового потоку.
3. Обчислити чутливість сенсора на лінійному відрізку з даним оптичним середовищем за формулою:

$$\gamma = \frac{U_2 - U_1}{U_1(T_2 - T_1)} \quad (7)$$

4. Написати висновки по роботі.

### **Вимоги до звіту**

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Порядок виконання роботи.
3. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
4. Висновки.

### **Список літератури**

1. Носов Ю.Р. Оптоэлектроника. – М.: Радио и связь, 1989. – 359 с.
2. Окоси Т., Окамото К., Волоконно-оптические датчики. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 255с.
3. Бусурин В.И., Носов Ю.Р. Волоконно-оптические датчики: физические основы, вопросы расчета и применения. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 252 с.
4. Ермаков О.Н. Прикладная оптоэлектроника.- М.: Техносфера, 2004.- 414 с.
5. Фрайден Дж. Современные датчики. Справочник.- М.: Техносфера, 2005.- 588 с.

### Контрольні питання:

1. Назвіть переваги оптичного волокна.
2. Опишіть принцип роботи оптичного волокна
3. Який вигляд має загальна структура ВОД?
4. Чим відрізняються пасивні волоконно-оптичні сенсори від активних?
5. В чому полягає принцип дії пасивного ВОД з оптичним перетворювачем?
6. Чим відрізняються сенсори катеторного типу?
7. Які види модуляції випромінювання використовуються в сенсорах?
8. Назвіть переваги та недоліки амплітудної модуляції.
9. На яких ефектах можуть працювати ВОД температури? Наведіть приклади.
10. Датчик на основі теплового випромінювання (принцип роботи та застосування).
11. Яким чином розраховується температурний сигнал в сенсору на ефекті флюорисценції?
12. В чому полягає принцип роботи сенсора на основі поглинання світла напівпровідником?
13. Які фізичні основи зміни граничної довжини хвилі від температури в напівпровіднику?
14. Як залежить ширина забороненої зони від температури?
15. Що являє собою двоохвильовий метод?

## Лабораторна робота № 5

### “Мікроелектронний амперометричний біосенсор”

**Мета роботи:** дослідження мікроелектронного амперометричного перетворювача.

#### 1. Теоретичні відомості

##### 1.1. Основні електрохімічні принципи амперометричного методу вимірювань

Якщо до електрода прикласти електричний потенціал, то в електрохімічній системі електрод – розчин відбуватимуться зміни хімічної і фізичної природи, у сукупності їх називають електродним процесом. Основна стадія такого процесу – безпосередній обмін зарядженими частинками між електродом і розчином, коли електрони рухаються крізь межу поділу електрод/розчин, а саме — процеси окиснення і відновлення. Цю стадію називають реакцією перенесення заряду (чи електрохімічною стадією). Речовини, які беруть безпосередню участь у реакції перенесення заряду, називають електроактивними. Зазвичай вони знаходяться у відновленій (Red) чи окисненій (Ox) формі й утворюють окисно-відновну пару. Реакцію обміну можна записати так:



де  $ze^-$  – кількість електронів, що пройшли крізь межу поділу електрод/розчин.

Цей процес закону описується законом Фарадея, який визначає кількісне співвідношення між виходом електродної реакції за речовиною та зарядом, що пройшов крізь електрод, тому його називають фарадеївським. Електричний струм, пов'язаний з цим процесом, називають фарадеївським, на відміну від нефарадеївських струмів, що протікають за відсутності перенесення заряду крізь межу поділу електрод/розчин. Такі нефарадеївські струми генеруються внаслідок зміни площі електрода, його потенціалу і складу розчину в процесі адсорбції і десорбції. В результаті перерозподілу заряджених і полярних частинок на поверхні електрода також може виникнути ємнісний заряд, який теж генерує нефарадеївський струм.

Фарадеївський і нефарадеївський струми генеруються тільки тоді, коли відбуваються електродні реакції. Водночас, якщо прикладати потенціал, що дорівнює потенціалу окиснення чи відновлення, то швидкість перенесення електронів між окисно-відновними частинками й електродом буде дуже великою, і фарадеївський струм контролюватиметься швидкістю дифузії частинок в електрод. У цьому разі йдеться про концентраційну поляризацію. Можливий випадок, коли лімітуючою є стадія перенесення заряду, тоді це електрохімічна поляризація. Електродні процеси часто класифікують за цією ознакою.

У загальному випадку швидкість електрохімічної реакції на електроді

визначається як швидкість реакції, поділена на одиницю площі електрода, й описується щільністю струму  $I$ , що є алгебричною сумою катодного  $I_k$  (відновлення) та анодного  $I_a$  (окиснення) струмів:

$$I = I_k + I_a; \quad (2)$$

$$I_k = zFk_k c_{Ox}; \quad (3)$$

$$I_a = -zFk_a c_{Red}, \quad (4)$$

де  $z$  — заряд;

$F$  — константа Фарадея;

$k_k, k_a$  — коефіцієнти швидкості, які є функціями потенціалу електрода.

$c_{Ox}$  і  $c_{Red}$  — концентрації окиснених (Ox) і відновлених (Red) частинок;

Розписавши ці коефіцієнти, отримаємо співвідношення щільності струму й прикладеної до межі поділу електрод/електроліт різниці потенціалів, яке називають основним рівнянням електрохімічної кінетики:

$$I = zFk_0 c_{Ox} \exp[-a zF(E - E_0)/RT] - zFk_0 c_{Red} \exp[(1-a) zF(E - E_0)/RT], \quad (2.5)$$

де  $k_0$  — стандартна константа швидкості реакцій перенесення заряду;

$a$  — коефіцієнт перенесення електронів, який характеризує вплив подвійного електричного шару, що діє на пряму реакцію;

$E_0$  — стандартний окисно-відновний потенціал;

$R$  — універсальна газова стала;

$T$  — температура.

## 1.2. Циклічна вольтамперометрія

Для вивчення продуктів електрохімічної реакції широко застосовують метод циклічної вольтамперометрії. Він має особливо велике значення на стадії попередніх досліджень, оскільки кожна особливість вольтамперних кривих відповідає конкретному явищу. Розглянемо типову циклічну вольтамперограму (рис.1).

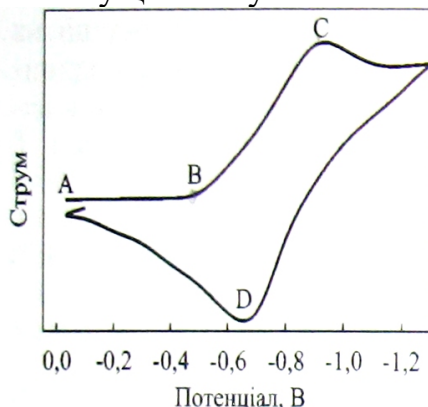


Рис. 1. Типова циклічна вольтамперограма процесу відновлення



У початковій точці А струм малий. Між точками А і В спостерігається дуже повільне збільшення струму, що зумовлюється нефарадеївськими взаємодіями, а саме — адсорбційними та ємнісними ефектами. Іноді такий струм називають фоновим. У точці В потенціал наближається до потенціалу відновлення Ох-частинки. Збільшення потенціалу спричиняє рух електронів з електрода на Ох-частинку, внаслідок чого зростає швидкість її відновлення і, відповідно, струм. Відновлені частинки беруть участь у зворотному процесі.

Коли прикладений потенціал  $E$  підвищується, збільшується і струм  $I_k$ , що виражається у посиленні загального струму (ділянка ВС). Однак, це збільшення не триває нескінченно, оскільки в процесі відновлення концентрація Ох-частинок на катоді зменшується, тобто на струм накладаються дифузійні обмеження, про що йшлося вище. В результаті, на вольтамперограмі спостерігаються пік відновлення (точка С) і подальше зменшення струму. Співвідношення концентрацій окисненої і відновленої форм описує рівняння Нерста:

$$\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} = e^{\frac{(E - E_0)zF}{RT}}. \quad (6)$$

Значення для такого дифузійно-лімітуючого струму виводять із законів Фіка. У цьому разі (зворотна реакція) значення струму отримали Ренліс і Шевчик:

$$I_i = 2,72 \cdot 10^5 z^{3/2} D_{Ox}^{1/2} c_{Ox} v^{1/2}, \quad (7)$$

де  $v$  — швидкість розгортання потенціалу;

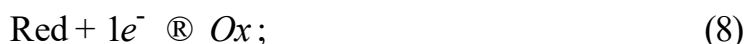
$D_{Ox}$  — коефіцієнт дифузії.

Очевидно, що струм у максимумі кривої зростає пропорційно концентрації окисненої форми частинок Ох та кореню квадратному зі швидкості розгортання потенціалу. Це один з основних результатів, який використовують у каталізі.

Коли під час відновлення кількість Ох-частинок на поверхні електрода починає зменшуватись, їх місце займають Red-частинки. У разі зміни напрямку прикладеного до електрода потенціалу на протилежний, спостерігається зворотний ефект. Після досягнення окисно-відновного потенціалу, Red-частинки починають переокиснюватись до Ох-частинок. Струм збільшується у зворотному (окиснювальному) напрямку доти, доки не буде досягнутий пік окиснення. На рис. 1 показано обидва піки, один відповідає відновленню субстрату (С), інший — переокисненню продукту назад у субстрат (D).

Крім того, у повністю оборотній системі стандартний окисно-відновний потенціал (потенціал, за якого на поверхні електрода є обидві форми частинок в однакових концентраціях) дорівнює потенціалу півхвилі  $E_{1/2}$ , тобто потенціалу, за якого значення струму дорівнює половині максимального.

Все вищесказане можна застосувати й до реакцій, в яких беруть участь каталітичні компоненти, зокрема ферменти. У цьому разі реакція описується рівнянням:



де  $k_{\text{kat}}$ , — псевдостала першого порядку.

У такій системі відновлена форма частинок може бути регенована ферментом. Якщо значення  $k_{\text{kat}}$  мале, то ферментативна реакція впливатиме на кут нахилу вольтамперограми неістотно і ми матимемо типову вольтамперометричну криву для зворотної реакції. Якщо ж значення  $k_{\text{kat}}$  велике, то Ох-частинки дуже швидко відновлюватимуться ферментом і на вольтамперограмі фіксуватимуться значні зміни, які виражаються у наявності плато замість піка С. Струм у ділянці такого плато описується рівнянням :

$$I = \frac{zFc_{\text{Ox}}(D_0k_{\text{kat}})^{1/2}}{1 + \exp[zF/RT(E - E_{1/2})]}, \quad (10)$$

де  $D_0$ , — коефіцієнт дифузії електроактивних частинок;

$c_{\text{Ox}}$ , — концентрація Ох-частинок в об'ємі розчину.

Значення  $k_{\text{kat}}$  можна знайти експериментально з використанням співвідношення дифузійно контрольованого і каталітичного струмів.

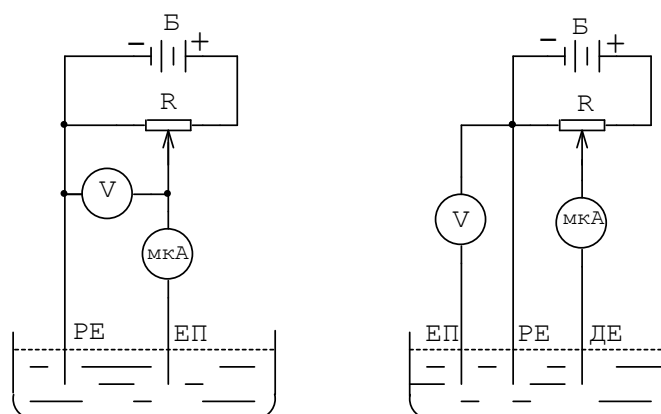
### 1.3 Типи електродів і варіанти підключень, що використовуються в амперметрії

Амперометрія відноситься до групи електрохімічних методів досліджень, до якої також належать потенціометрія, полярографія та ряд інших. Більш загальна назва даного метода вольтамперометрія, що відображає той факт, що він завжди полягає в контролі двох параметрів: потенціалу робочого електрода і струму, що протікає через нього. Останнє визначає наявність двох відповідних каналів в структурі вимірювального комплексу - системи керування напругою на приелектродному шарі досліджуваного розчину відносно робочого електрода та системи вимірювання струму через цей електрод.

У загальному випадку амперометричний метод ґрунтується на вимірюванні густини чи сили струму, що проходить крізь електрохімічну комірку за постійного потенціалу. Амперометрична система найчастіше складається з трьох електродів. Використовують також двохелектродні системи, з погляду прикладного застосування і комерціалізації вони бувають навіть кращими. Дві основні схеми підключення амперометричного біосенсора наведено на рис. 2. Перші використовуються лише при низькоточних вимірюваннях та при високій питомій провідності розчинів . Схеми включення 2-х та 3-х електродних комірок показані на рисунках 2 а, б відповідно.

Один з електродів є робочим (РЕ), на нього наносять біологічно чутливий шар. Якщо прикладають позитивний потенціал, то всі молекули, що окиснюються на

поверхні електрода, віддають йому свої електрони, тобто електрони з розчину переходять до електрода. За відсутності другого електрода через стехіометричне розбалансування генерувалася б велика різниця потенціалів. Тому функція допоміжного електрода полягає в замиканні ланцюга, щоб електрони через зовнішній ланцюг під дією прикладеної напруги поверталися назад у розчин. Очевидно, що це спричинює відновлення на допоміжному електроді (ДЕ), що за величиною еквівалентне окисненню на робочому електроді. Цей потік електронів і формує струм амперометричного сенсора. Найпридатнішими електродними матеріалами є благородні метали та різні форми вуглецю. Однак, двохелектродна схема підключення має один істотний недолік. Коли до двох електродів прикладена напруга, то, як уже зазначалось, струм генерується відразу на двох межах поділу електрод/розчин. Отже, невідомо, яка частина потенціалу губиться на поверхні кожного з двох електродів, тобто, ми не знаємо точно, який електрод пари є визначальним у вимірюванні струму. Цей струм можна знайти і як баланс між двома електродами. Для вирішення цієї проблеми потрібно, щоб допоміжний електрод не лімітував загального струму, інакше кажучи, щоб реакція на його поверхні проходила дуже швидко. Досягають цього використанням допоміжного електрода, площа поверхні якого значно більша порівняно з площею робочого.



*Рис. 2. Схеми двохелектродного (а) і триелектродного підключення для амперометричного біосенсора*

Цей недолік можна усунути використанням триелектродної схеми підключення (рис. 2, б). В цьому разі третій електрод системи є електродом порівняння (ЕП), який має містити відому хімічну сполуку, що включає обидві форми редокс-пари. Зазвичай це  $\text{Hg}/\text{HgCl}_2$  (насичений каломельний електрод) або  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (хлоросрібний електрод). Внаслідок того, що прикладений потенціал є фіксованим, електрод порівняння має стабільну точку, відносно якої можна проводити вимірювання робочим електродом, тобто прикладений потенціал контролюється між робочим електродом і електродом порівняння, позаяк струм вимірюється між робочим і допоміжним електродами.

Таким чином, в обох цих схемах за допомогою батареї живлення Б та потенціометра R задається напруга між робочим електродом та розчином, яка контролюється вольтметром V. Струм через робочий електрод вимірюється

мікроамперметром мкА. В двохелектродних комірках контроль напруги та підведення струму до розчину здійснюється електродом порівняння. В трьохелектродній схемі електрод порівняння знеструмлюється за рахунок високого вхідного опору вольтметра, а підведення струму здійснюється через допоміжний електрод.

За допомогою електрохімічних комірок визначається залежність струму в вимірювальному колі від потенціалу на робочому електроді, яка пов'язана з досліджуваними електрохімічними процесами.

Відомі також електрохімічні комірки з кількома робочими електродами (мультисенсорні комірки). З їх допомогою можливо однозначно визначати струми при різних потенціалах робочих електродів відносно електроду порівняння.

### **1.4 Класифікація амперометричних біосенсорів**

Біосенсор зазвичай визначається як чутливий пристрій, що складається з біологічно чутливого елементу, який розташований у тісному контакті з відповідним перетворювачем (трансдюсером), який перетворює відгук реакції біологічно чутливого елементу чи біокаталітичного процесу у вимірюваний електричний сигнал. У випадку амперометричних біосенсорів окиснені чи відновлювані частинки, що знаходяться у чутливому шарі відновлюються чи окиснюються, на поверхні перетворювача і через електрод протікає струм.

Амперометричні біосенсиори можна поділити на три основні класи.

1. Сенсиори, основною функцією яких є вимірювання концентрацій природних субстратів і продуктів ферментативної реакції (безмедіаторні амперометричні біосенсиори).

2. Сенсиори, в яких медіатори використовуються як переносники електронів з ферменту на електрод (медіаторні амперометричні біосенсиори).

3. Амперометричні біосенсиори, основою роботи яких є пряме перенесення електронів між активним центром ферменту та електродом.

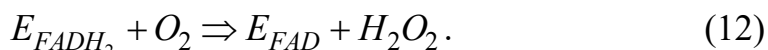
#### **1.4.1 Безмедіаторні амперометричні сенсиори**

Для ферментного окиснення досліджувана речовина (глюкоза, лактоза, алкоголь) відновлюється, використовуючи оксидоредуктазу як біологічно активний елемент або інтегровані через фермент (FAD, PQQ, ген, перехідні метали) простетичні групи чи косубстрат (FMN, NAD<sup>+</sup>, NADP). Вимірюваний струм, що протікає через електрод, пов'язаний з можливістю переокиснюватися простетичної групи для утворення ферменту і надає можливості для подальшого визначення досліджуваної речовини. Таким чином, сигнал існує тільки тоді, коли відбувається перенос електронів між частково відновленим ферментом і електродом. Специфічні властивості біосенсорів дуже сильно залежать від кінетики протікання процесів перенесення електронів. Для розробки амперометричних біосенсорів з високою чутливістю і швидким відгуком необхідно забезпечувати швидкий перенос електронів з біологічного компонента на

електрод.

Перша група амперометричних біосенсорів — це сенсори, основним принципом роботи яких є вимірювання природних субстратів чи продуктів ферментативної реакції. Під час перебігу будь-якої реакції утворюються продукти і поглинаються субстрати. Якщо вони електроактивні, то їх концентрацію можна вимірювати безпосередньо за допомогою амперометричного перетворювача. Перший клас ферментів, які в основному каталізують реакції такого типу, — це оксидази.

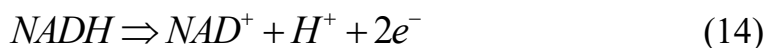
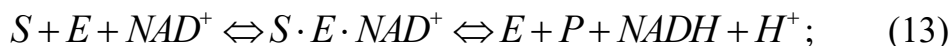
Ферментативні реакції за участю оксидаз відбуваються за такою схемою:



Основою роботи більшості сенсорів подібного типу є поглинання кисню під час біокаталітичної реакції, що вимірюється за допомогою катодного відновлення  $O_2$  на електроді за потенціалу  $-0,7$  В, чи біокаталітична генерація пероксиду водню, що вимірюється за допомогою анодного окиснення  $H_2O_2$  на електроді за потенціалу  $+0,65$  В.

Другий клас ферментів, які широко використовують в амперометричних сенсорах першої групи, — це дегідрогенази.

Ферментативні реакції за участю дегідрогеназ можна подати схемою:



До цієї ж групи амперометричних біосенсорів належать сенсори, на поверхні яких одночасно коїмобілізовано кілька ферментів. У такій системі продукт однієї ферментативної реакції є субстратом для іншої. Однак кінцевим продуктом має бути електроактивна речовина.

Основні недоліки безмедіаторних групи амперометричних біосенсорів:

- необхідність попередньої підготовки електродів для отримання відновлюваної поверхні та вплив на відгук сенсора геометрії електродів;
- вплив на відгук біосенсора масопереносу частинок крізь біокаталітичні і напівпроникні мембрани;
- необхідність постійного підкалібровування сенсорів через перебіг фарадеївських процесів на електродах, особливо за тривалого використання;
- необхідність постійного врахування впливу фонового струму, пов'язаного з інтерференцією неспецифічними електроактивними частинками, які завжди є в розчині.

Для усунення першого недоліку вдаються до полірування поверхні, термічної та хімічної обробки, циклічної вольтамперометрії. Все це часто поліпшує відтворюваність відгуку. Однак після довготривалої експозиції в досліджуваному розчині електрод так само не дає відтворюваних результатів. Можливими шляхами вирішення цієї проблеми

є хімічна модифікація поверхні, використання високопровідних органічних матеріалів чи редокс-полімерів. Наприклад, електропровідні органічні солі, отримані з N-метилфеназину (NMP) і тетраціано-хінодиметану (NCNQ), успішно застосовували в сенсорах на основі дегідрогеназ, а солі на основі NCNQ і тетратіофуль-валеку (TTF) — як електродний матеріал у біосенсорах на основі оксидаз.

Важливим моментом є також підбір геометрії електродів, особливо в разі мініатюризації сенсорів.

Масоперенос частинок у ході реакції включає такі процеси: дифузія субстрату до поверхні мембрани, дифузія субстрату крізь мембрану до активного центру ферменту, генерація пероксиду водню, поглинання кисню і дифузія їх до поверхні електрода.

На практиці часто використовують інтенсивне перемішування, що зменшує товщину дифузійного шару, й отже, його вплив на величину відгуку. Проте вплив мембран залишається і його треба завжди враховувати при аналізі відгуків, а штучною зміною дифузійних коефіцієнтів для субстратів можна регулювати діапазон роботи сенсора, час відгуку і його чутливість.

Однак основними проблемами використання амперометричних сенсорів першого типу є необхідність постійного підкалібровування і коригування сигналу, а також урахування електроактивних інтерферуючих частинок, таких як молекули аскорбінової кислоти, сечової кислоти, глутатіону тощо. Для вирішення цих проблем найпростіше застосовувати диференційний режим вимірювань, за якого враховується різниця сигналів ферментного електрода та ідентичного йому електрода без ферменту. Можна також використовувати різні заряджені діалізні мембрани. Найчастіше з цією метою застосовують ацетатцелюлозу і полікарбонатні чи полівінілхлоридні плівки. Саме такі діалізні мембрани дали змогу поліпшити стабільність сенсорів і працювати в реальних біологічних рідинах за умов як *in-vitro*, так *in-vivo*.

#### **1.4.2. Медіаторні амперометричні біосенсори**

Друга група амперометричних біосенсорів включає сенсори, в яких переносниками електронів є альтернативні окиснювальні агенти — медіатори. Це дає змогу працювати з нижчими потенціалами і тим самим зменшувати вплив кисню на відгук (у разі оксидаз) і деякою мірою вирішувати питання впливу різних інтерферуючих частинок.

У загальному випадку медіатор — це низькомолекулярна частинка, що переносить електрон між окисно-відновним центром ферменту та робочим електродом. У цьому разі реакції (12) та (14) набувають вигляду:



Медіатори можна додавати до вимірюваного розчину або іммобілізувати їх на поверхню електрода. Перший варіант простіший, але не технологічний. До того ж, наприклад, органічні барвники, такі як метиленовий синій, фталоціанін чи метил фіолетовий, є токсичними, нестабільними у відновленні, рН-залежними і часто просто самоокиснюються. Оптимальний варіант, який до того ж більш технологічний, — це іммобілізовані медіатори.

Одним із недоліків, що стримує розвиток біосенсорів на основі іммобілізованих медіаторів, є низька стабільність таких сенсорів. Цю проблему вирішували різними методами. У найпростішому випадку порошок медіатора змішували з вуглецевою пастою (суміш рідкого парафіну з порошком графіту) і так виготовляли вуглецевий електрод, на якому далі адсорбували фермент. У такому варіанті використовували також діалізну мембрану, яка захищала компоненти суміші від вимивання у розчин. В інших випадках медіатори просто адсорбували на поверхню електрода. Проте в такому варіанті на характеристики сенсора починає впливати розчинність медіатора. Коли сенсор занурюють у водний розчин, нерозчинний медіатор залишається на поверхні. Після прикладання потенціалу утворюються іони ферициніума, які дуже добре розчинні у водних розчинах й одразу ж вимиваються, зменшуючи тим самим кількість медіатора на поверхні електрода і відповідно відгук сенсора.

Для усунення цього недоліку були розроблені провідні полімери, модифіковані медіаторами.

Ще одним способом вирішення проблеми вимивання медіатора з мембрани є додавання медіатора і ферменту до колоїдної графітової емульсії, зверху якої фіксується катіонна мембрана. Отже, позитивно заряджені іони ферициніума затримуються на поверхні електрода. Електрод простий у виготовленні, має короткий час відгуку і забезпечує досить широкий діапазон визначення глюкози. За зберігання протягом 6 міс. у сухому стані залишкова активність ферменту досягала до 70 %.

При виборі медіаторів завжди треба враховувати такі чинники:

- прикладений потенціал має бути меншим за потенціал відновлення кисню;
- відновлений медіатор не повинен реагувати з киснем;
- електронне перенесення між відновленим медіатором і ферментом має відбуватися дуже швидко;
- медіатор не повинен залежати від рН;
- медіатор має бути нетоксичним.

Якщо дотримуватись усіх цих вимог, можна сподіватися на отримання амперометричного біосенсора з аналітичними характеристиками, що дають змогу працювати за реальних умов упродовж тривалого часу.

### **1.4.3 Амперометричні сенсори на основі прямого перенесення електронів**

Основою роботи амперометричних біосенсорів третьої групи є пряме перенесення електронів між ферментом та електродом. Цей феномен часто називають біоелектрокаталізом. Властивості, що характеризують амперометричні біосенсори на основі прямого перенесення електронів і виокремлюють їх серед інших сенсорів, пов'язані з каталітичною природою процесу загалом і з тим, що перенесення електрона з електрода на молекулу субстрату і навпаки відбувається безпосередньо через активний центр ферменту за відсутності будь-яких переносників електронів.

Відповідно до теорії електронного перенесення, константа швидкості прямої електрохімічної взаємодії донора й акцептора визначається різницею потенціалів між окисно-відновним центром ферменту й електродом, енергією перетворення при перенесенні електронів і найбільшою мірою — дистанцією між активним сайтом ферменту і поверхнею електрода. Пептидне оточення просторово відокремлює окисно-відновний бік ферменту від поверхні електрода і практично ізолює активний центр від електричного контакту з поверхнею електрода. Тому для забезпечення електричного контакту між окисно-відновним білком і електродом застосовують медіатори як переносники електронів, а також різні модифіковані поверхні електродів. Ці засоби розглянуто в розділах, присвячених медіаторним і безмедіаторним амперометричним біосенсорам. Деякі автори помилково зараховують ці сенсори до класу амперометричних біосенсорів на основі прямого перенесення електронів, позаяк у разі біоелектрокаталізу електрон сам є косубстратом реакції, і ферментативна й електродна реакції не можуть відбуватися незалежно одна від одної.

Електрохімічна активація окисно-відновних ферментів і наступне пряме перенесення електронів між ферментом та електродом особливо важливі при розробці амперометричних біосенсорів. Такі сенсори мають істотні переваги:

- 1) висока чутливість внаслідок високої густини струму, що уможливорює мініатюризацію електродів;
- 2) значне зменшення неспецифічних інтерферуючих відгуків завдяки ефективній електричній активації редокс-ферменту, що забезпечує можливість створення високоселективних чутливих біосенсорів

### **1.5. Конструкція та виготовлення амперометричного сенсора**

Перетворення сигналів первинного перетворювача здійснюється за допомогою спеціального модуля, де відбувається виділення інформативних параметрів цього сигналу та їхньої нормалізації для подання результатів вимірювання в зручній для реалізації формі.

Вихідний сигнал сенсора у вигляді активної величини (електричного струму) можна виміряти з дуже високою точністю за допомогою компенсаційно-мостових вимірювальних пристроїв. До складу таких приладів входить генератор тестового сигналу, що подається на датчик, вторинний перетворювач вихідного сигналу сенсора і мікропроцесорний базовий модуль на основі частково урівноваженого моста змінного



струму з високорозрядним аналого-цифровим перетворювачем. Цей модуль через стандартний інтерфейс підключається до персонального комп'ютера із спеціальним програмним пакетом верхнього рівня, який забезпечує збір, обробку і накопичення поступаючих даних.

Розроблена електродна система складається з шести електродів: чотирьох робочих, порівняльного та допоміжного (рис.3,4). Кожен робочий електрод відповідає одному з вимірювальних каналів, тому за допомогою такого сенсора можна вимірювати одразу 4 параметра досліджуваного розчину. Перетворювачі відрізняються матеріалами та площею робочих електродів. Збільшення площі робочого електрода (рис. 3б)) дозволяє частково її закрити захисним шаром, що забезпечує можливість контролю площі активної поверхні приладу.

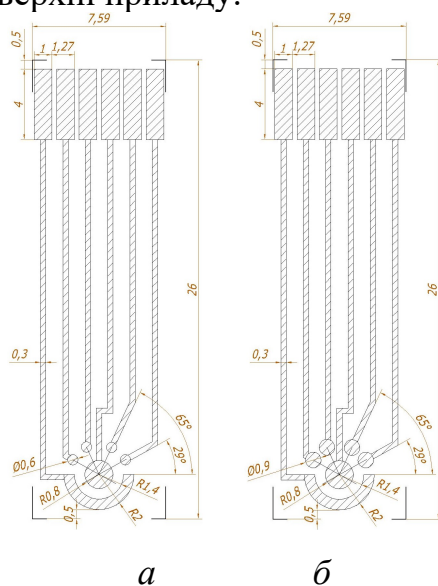


Рис.3. Конструкція амперметричного перетворювача.

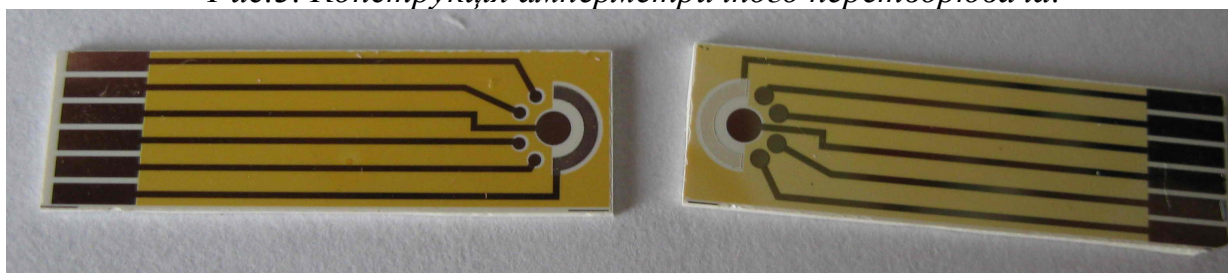


Рис. 4. Амперметричні перетворювачі

Струмopрoвідні шини за виключенням активної області та зони контактів покриваються захисним шаром. В якості такого шару використовується фоторезист ФП383, товщиною 1,5-2 мкм, задублений за температури 1500С протягом 30 хв. В якості підкладки використовувався ситал односторонньої поліровки марки СТ-50-І-0,6 з класом поліровки робочої поверхні – 13-14.

Металізація пластин проводилась методом магнетронного розпилення на установці вауумного напilenня «Катод-1М». В якості провідної системи

використовувались плівки Ti-Ni та Ti-нержавіюча сталь. Для формування адгезійного підшару Ti використовувалась мішень марки BT1-00.

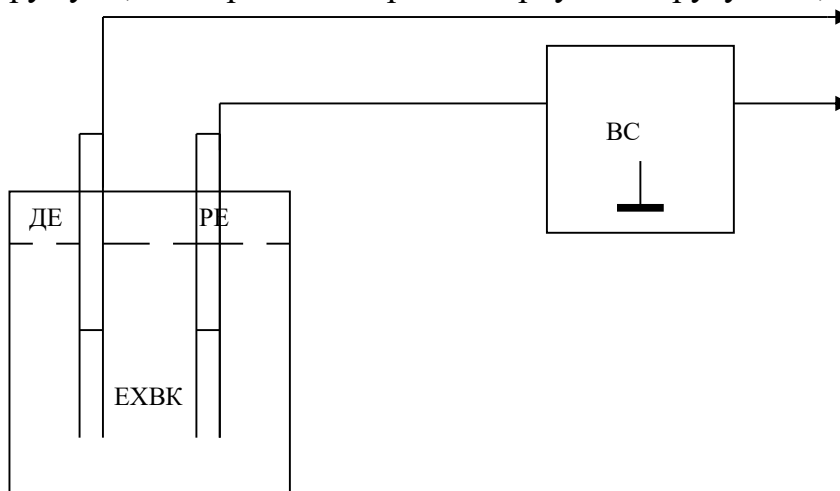
### 1. 6. Амперметрична вимірювальна система

Для амперметричних вимірювань, що не потребують високої точності задавання потенціалів розчину відносно робочого електрода, може використовуватися схема представлена на рис.5.

*Рис. 5. EXVK – електрохімічна вимірювальна комірка, що являє собою посудину з досліджуванним розчином, у який занурені робочий електрод РЕ та допоміжний електрод ДЕ. До робочого електрода підключається вимірювач струму ВС. На допоміжний електрод подається напруга  $U_0$ .*

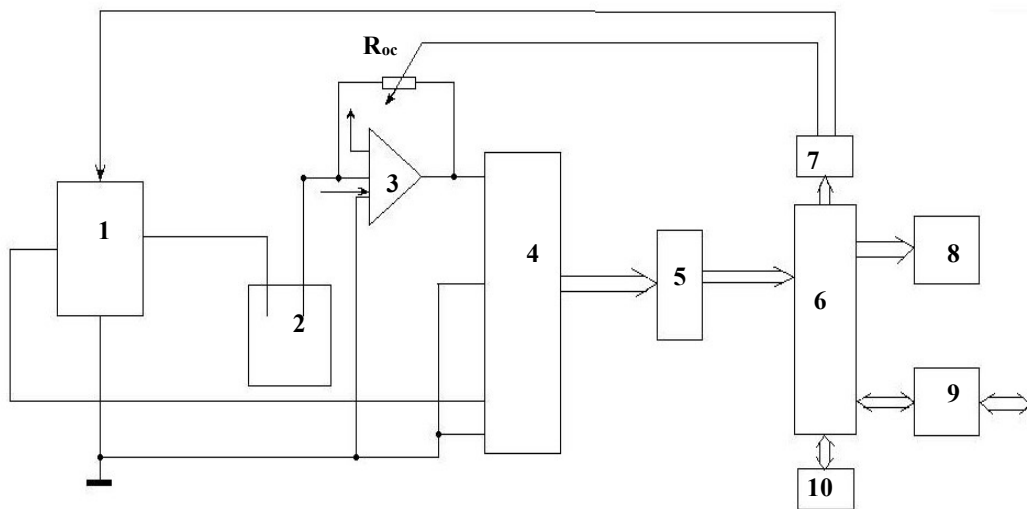
При зануренні електродів комірки в розчин між робочим електродом і розчином утвориться приелектродний потенціал. При цьому потенціал робочого електрода може бути прийнятий нульовим, оскільки цей електрод з'єднаний із загальним через низький вхідний опір вимірювача струму. Приелектродний потенціал відносно загального проводу може змінюватися при зміні напруги на допоміжному електроді, що створює умови для протікання тих або інших окислювально-відновних реакцій.

Реалізація такої схеми вимірювання можлива за допомогою базового модуля М3500Р, що виконує функцію терміналу інформативно-вимірювальної системи. Призначенням терміналу є подача на вимірювальну комірку робочої напруги  $U_0$ , перетворення струму  $I_x$ , що протікає через комірку в напругу  $U_{вих}$ , перетворення цієї



напруги в цифровий код і передача останнього в персональний комп'ютер. Крім того, вимірювальна система повинна забезпечити встановлення необхідної величини  $U_0$  і масштабування  $U_{вих}$  у досить широкому діапазоні зміни  $I_x$ .

Функціональна електрична схема амперометричної вимірювальної системи приведена на рис. 6.



*Рис. 6. Функціональна електрична схема вимірювальної системи:*

*1 - джерело опорної напруги живлення вимірювальної комірки (2); 3 - операційний підсилювач з регульованим опором в ланцюзі зворотного зв'язку  $R_{oc}$ ; 4 - аналого-цифровий перетворювач; 5 - буфер даних АЦП; 6 - мікропроцесорний контролер МПК; 7 - регістр управління; 8 - цифрове індикаторне табло; 9 - блок інтерфейсу; 10 - клавіатура.*

Мультисенсорний амперометричний комплекс, за допомогою якого проводиться вимірювання під час виконання даної роботи, схематично зображений на рис. 7. До складу вимірювальної системи входять блок утримувача сенсорів (БУС) з планарним амперометричним мультисенсором (АМС), вимірювальний блок (ВБ), портативний персональний комп'ютер ПК і магнітна мішалка (ММ). Мультисенсорна електрохімічна комірка встановлюється в роз'ємі сенсорного блоку, що кріпиться на штативі, і з'єднується кабелем з вимірювальним блоком. Комірка занурюється в досліджуваний розчин, який знаходиться в реакторній кюветі, що встановлюється на мішалку. Вимірювальний блок складається з уніфікованої частини - базового модуля та потенціостата, через який підключається електрохімічна комірка. Вимірювальний блок з'єднується з комп'ютером за допомогою інтерфейсного кабелю через COM-port або USB-port.

Живлення ВБ здійснюється від блока живлення - мережевого адаптера 220/9 В або від вбудованого акумулятора. Програма верхнього рівня для обробки даних вимірювання та управління вимірювальним комплексом надається користувачеві на дискеті й інсталюється в персональному комп'ютері.

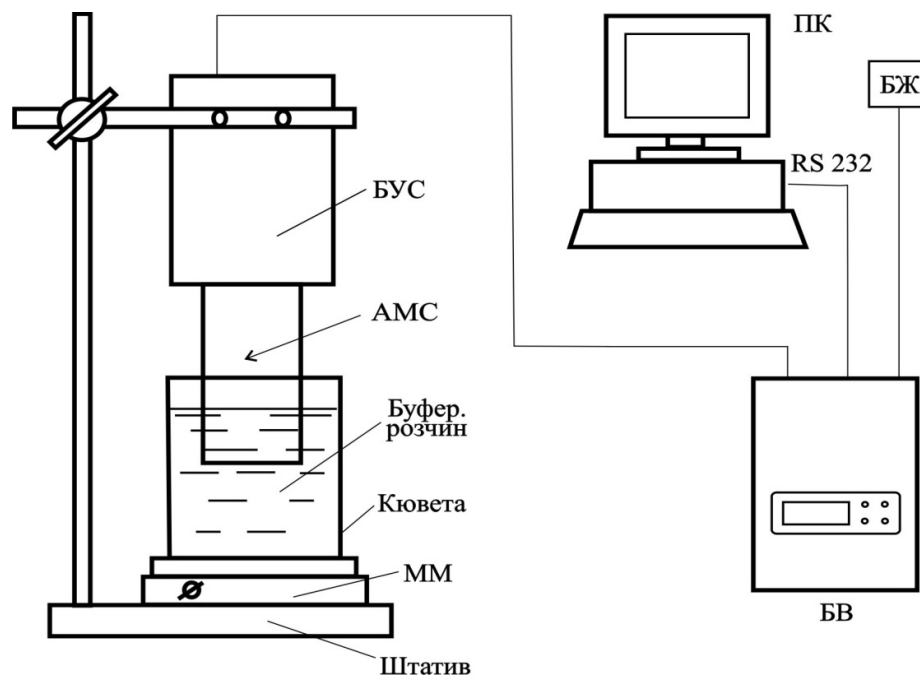


Рис. 7. Схематичне зображення мультисенсорного комплексу

### 1.7. Програмне забезпечення

Програми, що забезпечують інтерфейс із користувачем надають користувачам амперометричної системи можливість встановити необхідні режими і параметри за допомогою додаткових органів керування. Встановлюються: режим вимірювання (з фіксованою напругою управління  $U_{уп}$  або такою, що циклічно змінюється), діапазон вимірювання струму (від 0...20 нА до 0...20 мкА), адреса (номер) підключеного модуля, циклічність обміну даними між модулем і ПК. Для сумісності із закордонними аналогами деякі назви органів керування подані англійською мовою.

Рамка "Методы" використовується для зазначення методу дослідження. Передбачено два методи:


- метод "amperometric detection" (статичний) – для дослідження процесів, що відбуваються в амперометричній комірці при подачі статичного потенціалу різних значень. Керування зміною потенціалу здійснюється в ручному режимі;
- метод "cyclic voltammetry" – дослідження процесів, що відбуваються в амперометричній комірці при значенні та напрямку потенціалу, що змінюється циклічно (зняття вольтамперної залежності).

Рамка "Диапазоны" використовується для установки і відображення діапазонів вимірювання. Передбачено 4 діапазони вимірювання струму:

- від 0 до 20 нА, від 0 до 200 нА, від 0 до 2 мкА, від 0 до 20 мкА.

Потрібний діапазон відзначається точкою.

Дана програма може обслуговувати інформаційно-вимірювальні системи із декількома вимірювальними модулями. Рамка "N модуля" використовується для установки номерів (адрес) модулів, що активізуються. Рамка "N модуля" разом із

кнопкою  перемикання "Канал/Модуль" дозволяє змінювати конфігурацію системи: підключати або канали одного з модулів, або перші канали всіх підключених модулів.

Рамка "Время скан." використовується для установки інтервалу часу між двома сусідніми сеансами обміну даними ПК із модулями, що використовуються. Границі зміни часу сканування залежать від особливостей методів і режимів вимірювання тих або інших величин, зокрема, від необхідної точності результату вимірювання, оскільки для кожного випадку існує час, необхідний для одержання достовірного результату вимірювання, що залежить від рівнів сигналів і завад, а також інших факторів. Для конкретних методик вимірювань вказується час сканування, що рекомендується.

Установка напруги  $U_{уп}$  для керування потенціалом "Е" вимірювальної комірки проводиться шляхом посилки відповідного коду керування при кожному обміні даними між ПК і вимірювальним блоком.

Програмне забезпечення надає можливість задавати  $U_{уп}$  для різних методів амперометричних досліджень.

Передбачено 2 види керуючих напруг:

- статичний (метод "ampereometric detection") - ручне керування потенціалом;
- напруга із значеннями і напрямком, що змінюються циклічно (метод "cyclic voltammetry").

При статичному виді  $U_{уп}$  значення потенціалу задається оператором вручну, причому, ці значення можуть бути довільними в діапазоні  $\pm 2$  В.

При циклічно змінній  $U_{уп}$  оператором задаються: початкове і кінцеве значення потенціалу, дискретність зміни потенціалу, швидкість наростання потенціалу і число циклів зміни потенціалу. Початкові й кінцеві значення можуть перебувати або в позитивній області зміни потенціалу, або у негативній, або забезпечувати зміну потенціалу від негативного значення до позитивного в діапазоні  $\pm 2$  В. Дискретність зміни потенціалу і швидкість наростання потенціалу взаємозалежні і залежать від часу одержання достовірного результату вимірювання, обумовленого швидкістю вимірювального каналу модуля. Програмою розраховується або дискретність зміни потенціалу при фіксованій швидкості наростання потенціалу, або швидкість наростання потенціалу при фіксованій дискретності. При цьому незмінним параметром є час вимірювання, з яким зв'язане мінімальне значення інтервалу сканування. Відзначимо, що при підвищенні чутливості вимірювального каналу час вимірювання може зростати, що, у свою чергу, призводить до зниження максимальної швидкості зміни потенціалу або до збільшення дискретності цієї зміни.

Після запуску вимірювань значення потенціалу автоматично змінюється від початкового значення до кінцевого із кроком, рівним установленій дискретності зміни потенціалу. Потім змінюється напрямок зміни потенціалу і сигнал змінюється від кінцевого значення до початкового, після чого знову змінюється напрямок зміни потенціалу.

Діалогове вікно для керування значенням потенціалу в статичному режимі (метод

"amperometric detection") представлено на рис. 8

Вікно містить:

- текстове поле "E\_begin" - для вводу значення потенціалу;
- текстове поле "interval" - для вводу інтервалу опитування вимірювальних каналів;
- текстове поле "t\_run" - для вводу часу вимірювання;
- рамку "Режим измер" - керування режимом вимірювання;
- кнопку "Пуск" - ініціює виконання зазначених команд.

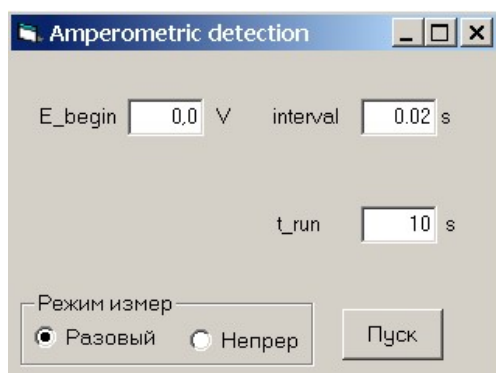



Рис. 8. Діалогове вікно для керування значенням потенціалу в статичному режимі

У текстовому полі "E\_begin" встановлюється значення потенціалу, що може приймати будь-яке значення в діапазоні  $\pm 2$  В.

Текстове поле "interval" призначене для керування періодичністю опитування вимірювальних каналів і встановлює час сканування одного каналу, тобто інтервал часу між двома сусідніми сеансами обміну між модулем і комп'ютером.

Текстове поле "t\_run" призначено для введення часу вимірювання при встановленому значенні потенціалу.

Рамка "Режим измер" містить кнопки вибору  для керування режимом вимірювання. Передбачено разовий і безперервний режими вимірювання. Потрібний режим відзначається крапкою. При разовому режимі здійснюється однократне вимірювання. При безперервному режимі вимірювання сеанси обміну між модулем і комп'ютером здійснюються безупинно протягом установленого часу "t\_run" з періодичністю, обумовленою часом сканування.

Кнопка "Пуск" ініціює запуск встановленої програми обміну між модулем і комп'ютером.

Діалогове вікно для керування значенням потенціалу в циклічному режимі (метод "cyclic voltammetry") представлено на рис. 9.

Вікно містить:

- текстове поле "E\_vtx1" - для введення початкового значення потенціалу;
- текстове поле "E\_vtx2" - для введення кінцевого значення потенціалу;
- текстове поле "E\_step" - для введення кроку (дискретності) зміни потенціалу;

(0,02 В)

- текстове поле "scanrate" - для введення швидкості зміни потенціалу (0,1 В/с);
- текстове поле "N\_scan" - для введення числа циклів вимірювання;
- мітку "Кол. отсчетов = " - для відображення числа вимірювань при одному значенні потенціалу.

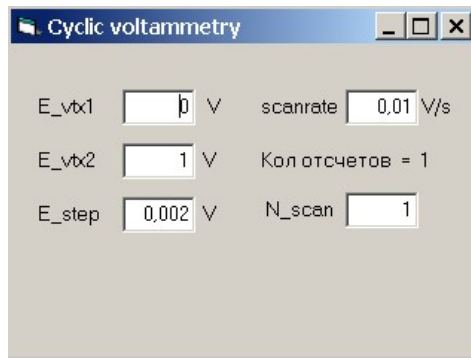


Рис. 9. Діалогове вікно для керування значенням потенціалу в циклічному режимі

У текстових полях "E\_vtx1" й "E\_vtx2" установлюються початкове і кінцеве значення потенціалу відповідно, які можуть приймати значення в діапазоні  $\pm 2\text{В}$  за умови, що E\_vtx1 завжди менше E\_vtx2 (алгебраїчно).

Текстове поле "E\_step" призначено для введення кроку (дискретності) зміни потенціалу. Мінімальне значення (один дискрет) 0,002 В.

Текстове поле "scanrate" призначено для введення швидкості зміни потенціалу.

Як указувалося, між швидкістю наростання потенціалу, кроком зміни потенціалу і часом одержання достовірного результату вимірювання виникає взаємозв'язок. У зв'язку із цим програмою розраховується або дискретність зміни потенціалу при фіксованій швидкості наростання потенціалу (при введенні "scanrate"), або швидкість наростання потенціалу при фіксованій дискретності (при введенні E\_step).

## 2. Порядок виконання лабораторної роботи

### 2.1. Порядок виконання вимірювань

1. Ознайомитись з роботою програми Potenst\_M19.
2. Підключити інформаційно-вимірювальний модуль до ПК.
3. Занурити амперометричну комірку у дистильовану воду, провести вимірювання залежності  $I=f(U)$  в **циклічному режимі**. Встановити  $E_{vtx1}=0$  В;  $E_{vtx2}=1,5$  В; швидкість зміни потенціалу 0,02 В/с
4. Додати 0,25 мл (або 10 одиниць на інсуліновому шприці) 3% розчину перекису водню у комірку. Розрахувати відповідну молярну концентрацію перекису водню, з урахуванням об'єму та процентного складу розчину. Провести вимірювання залежності  $I=f(U)$  в **циклічному режимі**.
5. П'ять разів повторити п.4, при цьому концентрація розчину, в якому відбувається вимірювання, буде щоразу збільшуватися.

### 2.2. Обробка результатів

1. Побудувати графіки залежності  $I=f(U)$  в циклічному режимі при різних концентраціях  $H_2O_2$  а також для дистильованої води.
2. Побудувати залежність максимального значення струму від концентрації  $H_2O_2$
3. Розрахувати чутливість сенсора за формулою

$$\gamma = \frac{I_2 - I_1}{C_2 - C_1} \quad (17)$$

4. Написати висновки по роботі

### 2.3. Вимоги до звіту

Звіт повинен містити:

1. Мету роботи.
2. Порядок виконання роботи.
3. Експериментальні результати в табличному та графічному вигляді.
4. Висновки.



### **Список літератури:**

1. Mello L.D., Kubota L.T. Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries// Food Chemistry, 2002. – P. 237-256.
2. Leonard P., Hearty S., Brennan J., et. al. Advanced in biosensors for detection of pathogens in food and water// Enzyme and Microbial Technology, 2003. – P.3-13.
3. Дзядевич С.В., Солдаткін О.П. Наукові та технологічні засади створення мініатюрних електрохімічних біосенсорів. – К.: Наукова думка, 2006. – 255 с.
4. Биосенсоры / Под ред. А. М. Егорова. – М.: Наука, 1990. – 164 с.

## Контрольні питання

1. Електрохімічні принципи амперметричних вимірювань
2. Циклічна вольтамперограма
3. Рівняння Нерста
4. Функція робочого електрода
5. Недоліки двоелектродної схеми і методи їх усунення
6. Яка функція допоміжного електрода?
7. Для чого збільшують площу допоміжного електрода?
8. Що таке електрод порівняння?
9. Безмедіаторні амперметричні сенсори
10. Методи зменшення дифузійного шару
11. Медіаторні амперметричні сенсори
12. Критерії вибору медіаторів
13. Амперметричні сенсори на основі прямого перенесення електронів
14. Конструкція амперметричного сенсора
15. Структура електрохімічної вимірювальної комірки